

7711
DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPD. All rts. reserv.

11158466

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 5101884 A2 930423 <No. of Patents: 001>

SEALING METHOD AND PATTERNING METHOD OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT
ELEMENT (English)

Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO

Author (Inventor): HOSOKAWA CHISHIO; MATSUURA MASAHIIDE; KUSUMOTO TADASHI

IPC: *H05B-033/04; H05B-033/10

CA Abstract No: 120(08)090356U

Derwent WPI Acc No: C 93-170265

JAPIO Reference No: 170450E000087

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 5101884	A2	930423	JP 91263467	A	911011 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 91263467 A 911011

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04110184

SEALING METHOD AND PATTERNING METHOD OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

PUB. NO.: 05-101884 [JP 5101884 A]

PUBLISHED: April 23, 1993 (19930423)

INVENTOR(s): HOSOKAWA CHISHIO, MATSUURA MASAhide, KUSUMOTO TADASHI

APPLICANT(s): IDEMITSU KOSAN CO LTD [330172] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 03-263467 [JP 91263467]

FILED: October 11, 1991 (19911011)

INTL CLASS: [5] H05B-033/04; H05B-033/10

JAPIO CLASS: 43.4 (ELECTRIC POWER -- Applications); 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds); 44.6 (COMMUNICATION -- Television); 44.9 (COMMUNICATION -- Other)

JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA); R042 (CHEMISTRY -- Hydrophilic Plastics); R125 (CHEMISTRY -- Polycarbonate Resins)

JOURNAL: Section: E, Section No. 1416, Vol. 17, No. 450, Pg. 87, August 18, 1993 (19930818)

ABSTRACT

PURPOSE: To develop a sealing method having high sealing effect for an organic electroluminescent element and patterning method with simple operation for an organic electroluminescent element.

CONSTITUTION: An external surface of an organic electroluminescent element is coated with a sealing film consisting of a moisture-proofing polymer film and an adhesive layer. After the external surface of the organic electroluminescent element is coated with the sealing film, it is patterned by cutting the upper part electrode of the element.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-101884

(43) 公開日 平成5年(1993)4月23日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/04		8815-3K		
33/10		8815-3K		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 58 頁)

(21) 出願番号	特願平3-263467	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)10月11日	(72) 発明者	細川 地潮 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72) 発明者	松浦 正英 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72) 発明者	楠本 正 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子の封止方法及びパターン化方法

(57) 【要約】

【目的】 封止効果が優れた有機エレクトロルミネッセンス素子の封止方法及び操作が容易な有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン化方法を開発すること。

【構成】 防湿性高分子フィルムと接着層により形成された封止フィルムを、有機エレクトロルミネッセンス素子の外表面上に被覆することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の封止方法及び該封止フィルムを、有機エレクトロルミネッセンス素子の外表面上に被覆した後、素子の上部電極を切断するパターン化方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 防湿性高分子フィルムと接着層により形成された封止フィルムを、有機エレクトロルミネッセンス素子の外表面上に被覆することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の封止方法。

【請求項2】 接着層が、熱可塑性樹脂である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の封止方法。

【請求項3】 接着層の軟化点が120℃以下である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の封止方法。

【請求項4】 防湿性高分子フィルムが、含フッ素系フィルムを含むものである請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の封止方法。

【請求項5】 防湿性高分子フィルムが、透湿性の小さいフィルムと吸水性ポリマーフィルムからなる積層体である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の封止方法。

【請求項6】 有機エレクトロルミネッセンス素子中に層間絶縁膜を設け封止した請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の封止方法。

【請求項7】 防湿性高分子フィルムと接着層により形成された封止フィルムを、有機エレクトロルミネッセンス素子の外表面上に圧着した後、該素子の上部電極を切断することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン化方法。

【請求項8】 防湿性高分子フィルムと接着層により形成された封止フィルムを、有機エレクトロルミネッセンス素子の外表面上に圧着した後、該素子の上部電極を切断後、剥離することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン化方法。

【請求項9】 請求項7記載のパターン化方法によってパターン化された有機エレクトロルミネッセンス素子の外表面上を、防湿性高分子フィルムと接着層により形成された封止フィルムで被覆することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の封止方法。

【請求項10】 請求項8記載のパターン化方法によってパターン化された有機エレクトロルミネッセンス素子の外表面上を、防湿性高分子フィルムと接着層により形成された封止フィルムで被覆することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の封止方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）の封止方法及びパターン化方法に関し、詳しくは、封止効果の優れた有機エレクトロルミネッセンス素子の封止方法及び操作の容易な有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン化方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 一般に、EL素子は自己発光性であるため視認性が高く、完

全固体デバイスであるため耐衝撃性に優れるとともに取扱が容易である。このため、グラフィックディスプレイの画素やテレビ画像表示装置の画素、あるいは面光源としての研究開発及び実用化が進められている。有機EL素子は、通常、アントラセン等の蛍光性の有機固体からなる発光層とトリフェニルアミン誘導体からなる正孔注入層、または発光層とベリレン誘導体等からなる電子注入層、あるいは正孔注入層と発光層と電子注入層とを2つの電極間に介在させた積層構造体を基板上に形成してなる。このような有機EL素子は、発光層に注入された電子と正孔とが再結合するときを生じる発光を利用するものである。このため有機EL素子は、発光層の厚さを薄くすることにより低電圧での駆動が可能であり応答も早く、輝度が注入電流に比例するため高輝度である利点を有している。また、発光層とする蛍光性の有機固体の種類を変えることにより、青、緑、黄、赤の可視域すべての色で発光が得られている。しかし、発光層とする上記蛍光性の有機固体は、機械的強度が低く、熱、有機溶媒、水分、酸素等に弱く、さらに、発光層の一部を大気中に露出させたまま有機EL素子を駆動させると発光層中の特性が劣化し、素子寿命が短くなる問題があった。そこで、上記問題を解決するため様々な研究が行われた。

【0003】 中村、松浦、楠本らは、特殊な蒸着可能なテフロン系ポリマーであるテフロンAF膜（デュボン社製）を蒸着により有機EL素子上に形成し、素子を封止している（特願平2-409017号明細書）。しかし、蒸着膜厚が10～100μmであり蒸着に時間がかかるという問題があった。また、ZnS:Mn、ZnS:Cu、ZnS:Cu・Alなどの蛍光粉末を有機樹脂バインダーで30～100μmの膜厚にて薄膜を形成し、これを2枚の電極で挟持する、いわゆる分散型無機EL素子が知られている（特開平3-127487号公報、特開平3-127488号公報、特開平3-252791号公報等）。これらは、防湿フィルムにより湿度の透過を防いでいる。しかし、この熱可塑性樹脂からなる防湿フィルムを、素子上に圧着させる技術は公知であるが、そのまま有機EL素子に応用することは不可能である。これは、有機EL素子の有機層の薄膜は50～200nmと極めて薄く、熱圧着により有機層が融解すると容易に電極間の短絡が生じたり、上部電極のエッジにおいて、通電時において絶縁破壊が起きやすいためである。

【0004】 一方、有機EL素子を簡単にパターン化する方法では、電極を蒸着させる際、基板上にマスクをかけているが、蒸着の廻り込みにより対向電極のパターン精度が悪くなるという問題があった。また、有機EL素子において、陰極にマグネシウムと第二金属系の合金または混合物の電極を二元蒸着法により形成して用いる場合が多いが、これらを対向電極に用いた場合、電極を蒸

着させる際に廻り込みによる不均一部分が生じる。そのため、この部分の組成が対向電極とずれるため、発光の均一性が損なわれるという問題があった。

【0005】最近では、有機EL素子の高詳細のパターン化方法が開示されている（特開平2-66873号公報）。このパターン化方法は、フォトリソグラフィを用いた酸によるエッチング方法である。しかし、この方法は湿式であり、有機EL素子を構成する有機材料を無傷のまま保つ溶媒を選択しなければならない制限がある。また、有機材料自体も溶媒に強いものを選ばなければならない必要があった。さらに、酸によるエッチングにおいては、水洗が必要であり、それにより有機材料に水の浸透、吸収が起るためEL機能の低下があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、防湿性フィルムを封止フィルムの原料として用いることにより、上記問題を解決できることを見出した。

【0007】本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち本発明は、防湿性高分子フィルムと接着層により形成された封止フィルムを、有機EL素子の外表面上に被覆することを特徴とする有機EL素子の封止方法及び防湿性高分子フィルムと接着層により形成された封止フィルムを、有機エレクトロルミネッセンス素子の外表面上に圧着した後、該素子の上部電極を切断することを特徴とする有機EL素子のパターン化方法を提供するものである。

【0008】本発明において用いられる封止フィルムは、防湿性高分子フィルムと接着層からなる（図1参照）。ここで防湿性高分子フィルムとは、外部からの水分の導入を防ぐ重合体フィルムであり、通常は透湿性の小さいフィルムと吸水性のあるフィルムまたは吸水剤を塗布したフィルムからなり、これらが積層した構成となっている。

【0009】この透湿性の小さいフィルムの具体例としては、三フッ化ポリエチレン、ポリ三フッ化塩化エチレン（PCTFE）、式

【0010】

【化1】

$$-(CH_2-CF_2)_n- \cdots PVDF$$

【0011】（式中、nは重合度を示す。）PVDFとPCTFEの共重合体、PVDFとポリフッ化塩化エチレンの共重合体等のテフロン系ポリマー、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリエチレン、ポリスチレン等が挙げられる。好ましくは、透湿量が、50℃、90%（湿度）にて1.0g/(m²・day)以下、特に好ましくは0.5g/(m²・day)以下のフィルムである。

【0012】吸水性のあるフィルムの具体例としては、ナイロン6、ナイロン6・6等のポリアミド系ポリマ

ー、ビニルアルコールとアクリル酸の共重合体、ポリエチレンオキサイド系重合体、アクリル酸とデンプンの共重合体、デンプンとアクリロニトリルの共重合体等の高吸水性のポリマーが挙げられる。

【0013】吸水剤の具体例としては、シリカゲル、モレキュラーシーブ、酸化カルシウム、酸化バリウム等アルカリ土類金属の酸化物が挙げられる。上記防湿性高分子フィルムの好ましい膜厚は1~600μm、特に好ましくは100~250μmである。

【0014】封止フィルムの接着層としては、熱可塑性樹脂であるエチレンエチルアクリレート（EEA）ポリマー等のアクリル系樹脂、エチレンビニルアセテート（EVA）等のビニル系樹脂、ポリアミド、合成ゴム等が挙げられる。このなかで、著しく軟化点が高い（120℃以下）ものが好ましく、特に軟化点が70~50℃以下のものは粘着剤となり加熱しなくても室温で防湿性高分子フィルムを圧着することができる。これによれば、有機EL素子に熱の負荷を加えることなく封止できる。室温で圧着できるものとしては、上記アクリル系樹脂の他にシリコン系樹脂による感圧粘着剤があり、具体例としては、アロンメルト・PPET（東亜合成化学社製）、HM600シリーズ（セメダイン社製）等が挙げられる。軟化点が120℃を超えるものでは、熱圧着する際に素子を破壊してしまう。また、接着層には、有機EL素子を劣化させる溶媒が存在しないことが好ましい。

【0015】本発明は、上記封止フィルムを用いて有機EL素子を封止する方法である。本発明において有機EL素子を封止するにあたっては、先ず防湿性高分子フィルムに接着層を塗布またはホットメルト法によりコートして封止フィルムを作成し、この封止フィルムを圧着ローラー又は手等により端部より圧着する方法を用いる（図2参照）。このように有機EL素子を封止したものは、有機層の膜厚が極めて薄い（50~200nm）ため有機層上部の電極のエッジ部分（図3参照）にて絶縁破壊が生じる場合がある。このエッジ部分は、酸素及び水分の進入し易い箇所であり、上部電極が蒸着で形成された合金電極（Mg:Ag, Mg:In, Mg:Cu, Yb:Ag等）である場合、合金の組成が不均一になりやすく、発光動作に変調をきたしたり絶縁破壊が生じやすい箇所である。これを防ぐため、エッジ部分を非発光部分とし、層間絶縁膜（図4参照）を設けることが好ましい。この層間絶縁膜は、素子の基板上に形成される下部電極（陽極あるいは陰極）上に形成される。この層間絶縁膜としては、絶縁体である材料からなる膜であれば、特に制限はなく種々のものが使用できる。具体的には無機物としては、SiO₂、Al₂O₃、Ta₂O₅、MgO等の酸化物などが挙げられ、有機物としてはポリイミド等の高分子が挙げられる。これらの材料を用いて製膜するには、通常無機物の場合、蒸着法、ス

パツタリング法、プラズマCVD法などの方法で行われ、また有機物の場合、スピンコート法、キャスト法、LB法などの方法で行われる。

【0016】また、本発明は、上記の封止された有機EL素子をパターン化する方法である。このパターン化は、例えば、封止フィルムをカッター等を用いて素子の上部電極を切断することにより行うことができる（図5参照）。このカッターによる切断は、容易に行うことができ、予定した軌跡を描くことが可能である。例えば、図6のように電極をカットし、矢印の部位に電流を流すことによりEの文字の蛍光面が得られる（斜線部分）。なお、パターン化した素子は、再度封止することが好ましい。これは、切断部位より水分及び酸素が侵入し易いからである。さらに他のパターン化として、上記の如く電極を切断した後、電極を剥離させる方法もある。

【0017】本発明で用いる有機EL素子の有機材料としては、種々のものがある。例えば、発光材料として使用可能な有機化合物としては、特に限定はないが、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物等を挙げることができる。具体的に化合物名を示せば、例えば、特開昭59-194393号公報に記載のものがあげられる。その代表例としては、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアジアゾール; 4, 4'-ビス(5, 7-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン; 4, 4'-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル-2-プロチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン; 2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン; 2, 5-ビス[5- α , α -ジメチルベンジル]-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン; 2, 5-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル-2-プロチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3, 4-ジフェニルチオフエン; 2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン; 4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ピフェニル; 5-メチル-2-[2-(4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル)ピニ

ル]ベンゾオキサゾリル; 2-[2-(4-クロロフェニル)ピニル]ナフト[1, 2-*d*]オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2, 2'- $\{p$ -フェニレンジピニレン}-ビスベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、2-[2-[4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル]ピニル]ベンゾイミダゾール; 2-[2-(4-カルボキシフェニル)ピニル]ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。さらに他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ1971, 628~637頁及び640頁に列挙されている。前記金属キレート化オキシノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報記載のものをを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム; ビス(8-キノリノール)マグネシウム; ビス(ベンゾ[*f*]-8-キノリノール)亜鉛; ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキシド; トリス(8-キノリノール)インジウム; トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム; 8-キノリノールリチウム; トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム; ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム; ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン]などの8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエピンドリジオンなどが挙げられる。また、スチリルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0319881号や欧州特許第0373582号に記載のものをを用いることができる。その代表例としては、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン; 1, 4-(3-メチルスチリル)ベンゼン; ジスチリルベンゼン; 1, 4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン; 1, 4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン; 1, 4-ビス(2-メチルスチリル)2-メチルベンゼン; 1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼン等が挙げられる。さらに下記式で表わされる化合物も挙げることができる。

【0018】

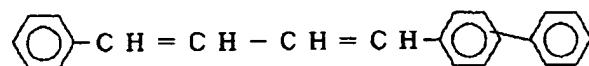
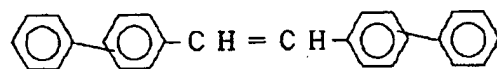
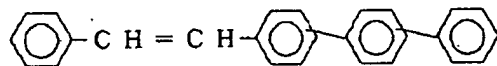
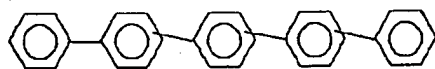
【化2】


(5)

特開平5-101884

7

8



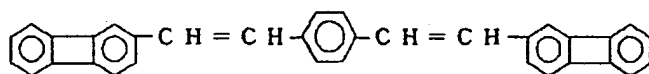
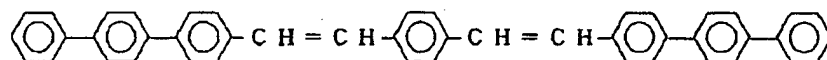
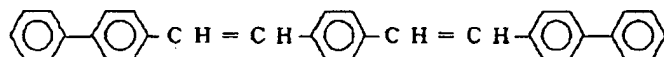
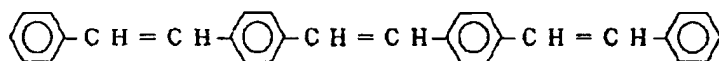
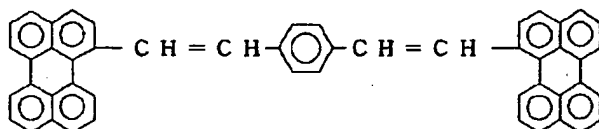
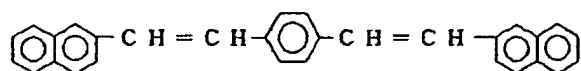
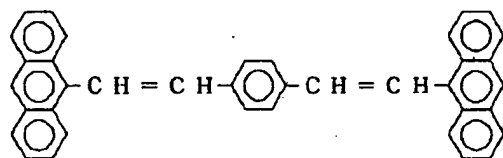
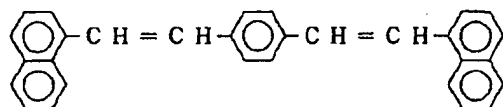
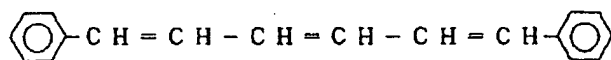
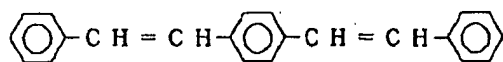
(なお、上記式において  で表わされる基は、p-フェニレン基、m-フェニレン基またはo-フェニレン基のいずれでもよい。)

[0019]

20 【化3】

9

10

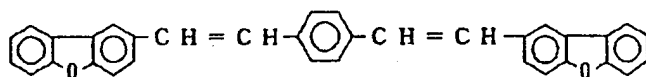
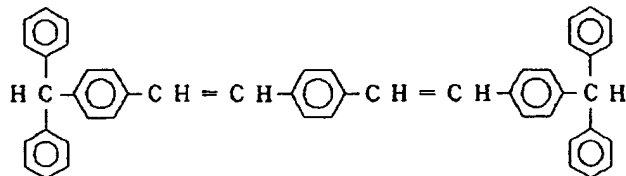
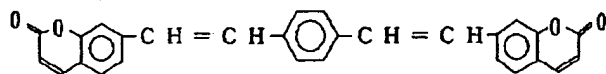
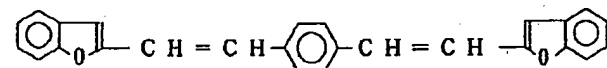
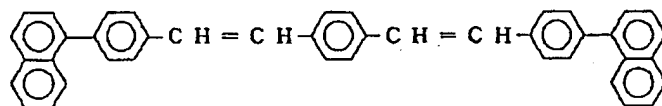
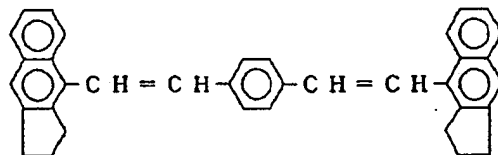
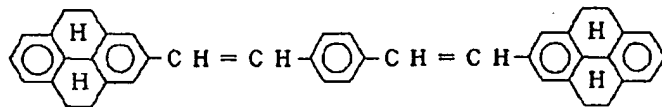
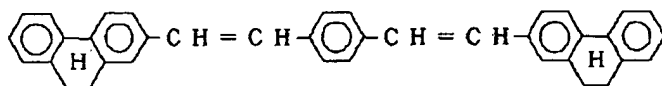
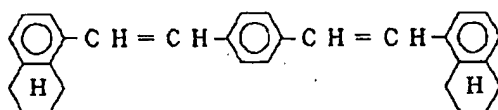


[0020]

[化4]

11

12

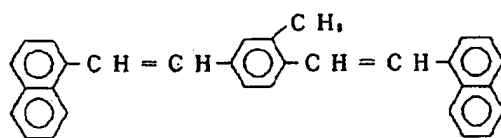
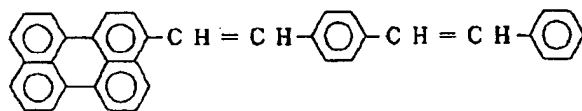
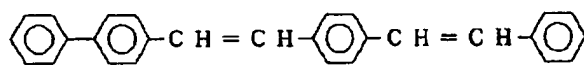
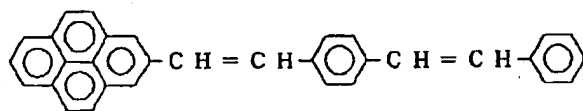
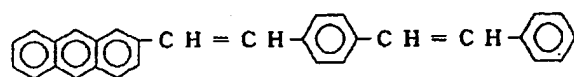
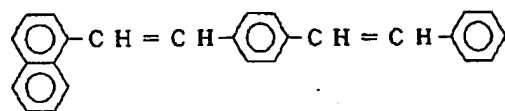
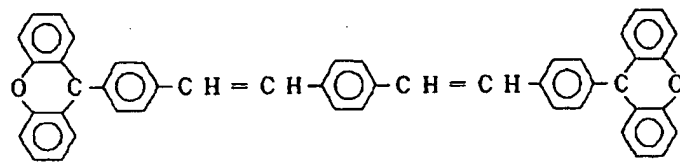
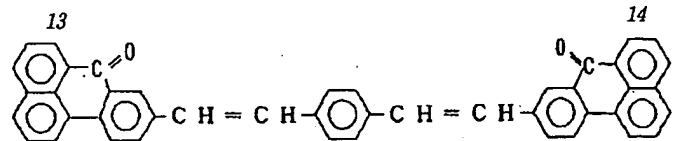


[0021]

[化5]

(8)

特開平5-101884

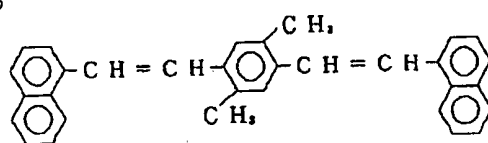


[0022]

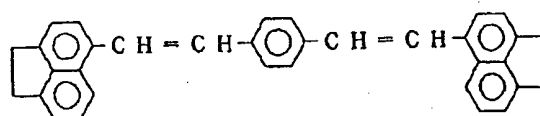
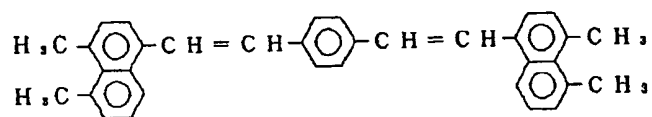
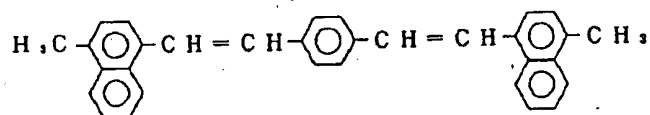
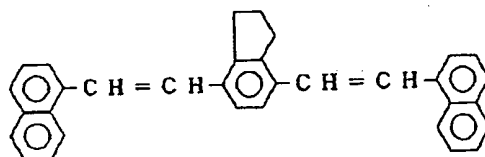
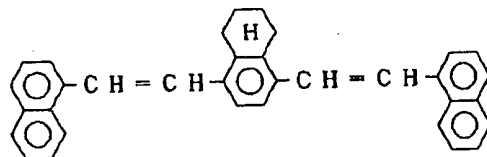
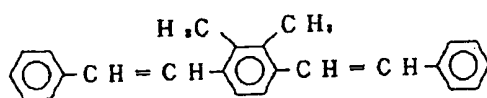
[化6]

(9)

15



16



[0023]

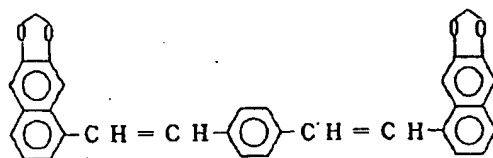
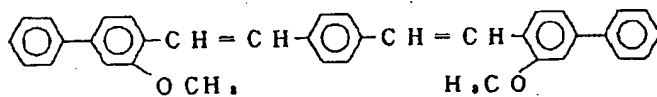
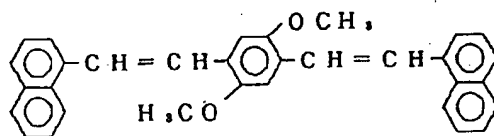
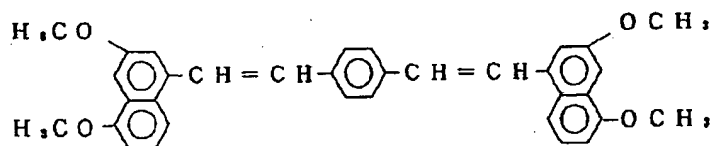
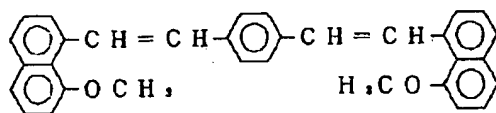
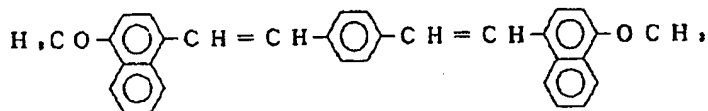
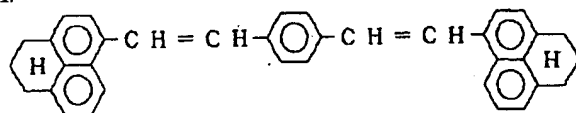
[化7]

(10)

特開平5-101884

17

18

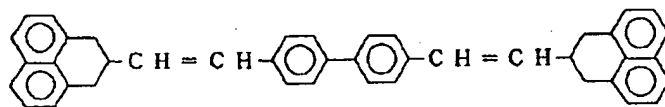
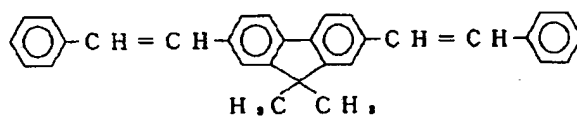
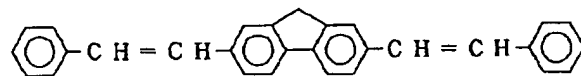
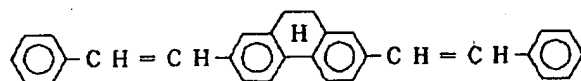
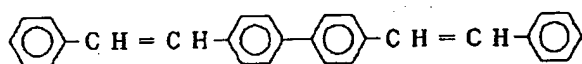
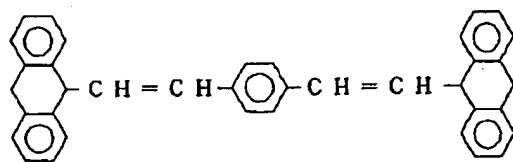
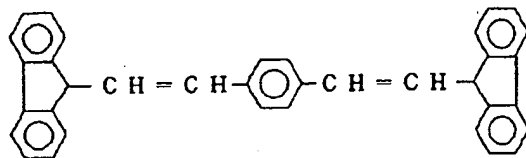
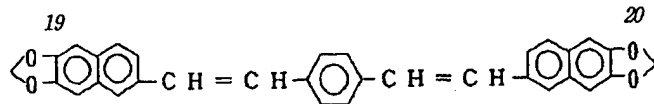


[0024]

40 [化8]

(11)

特開平5-101884



[0025]

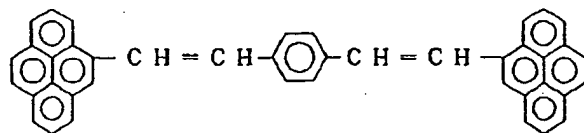
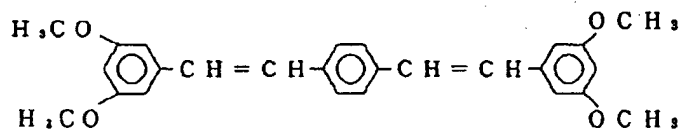
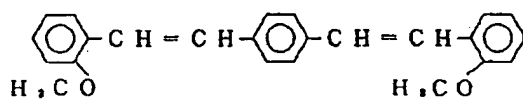
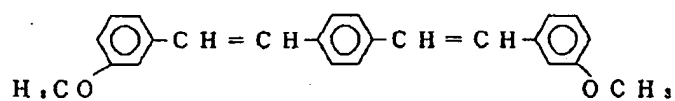
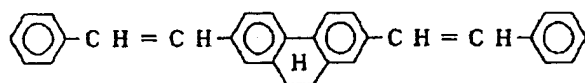
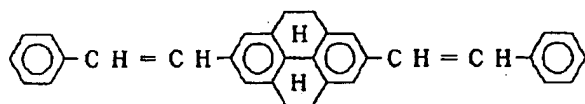
[化9]

(12)

特開平5-101884

21

22

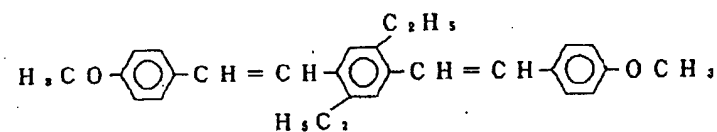
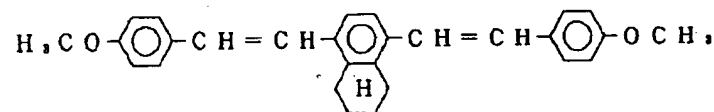
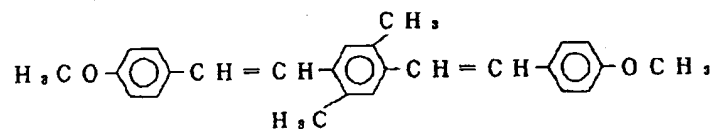
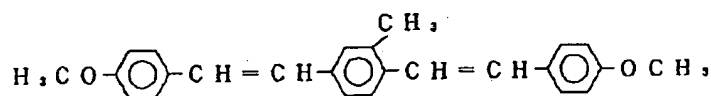
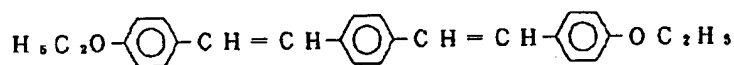
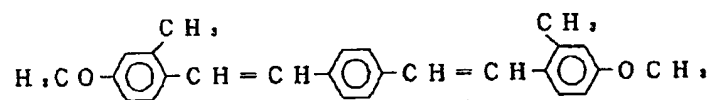
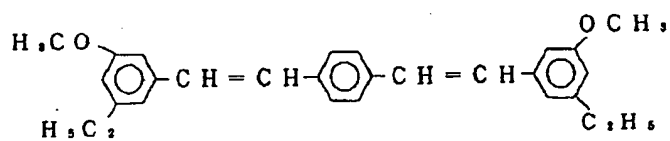
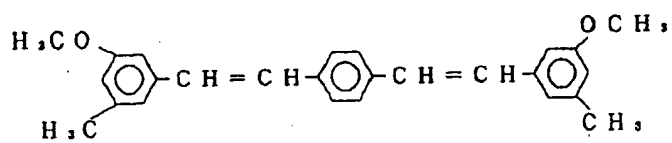
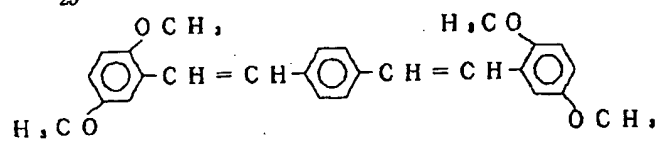


【0026】

【化10】

23

24



[0027]

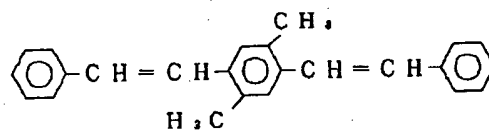
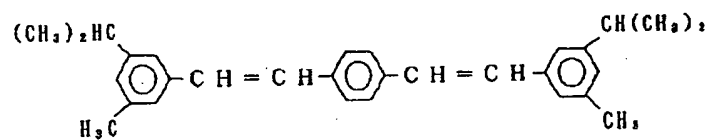
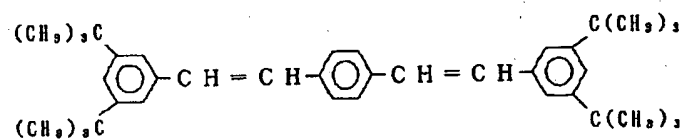
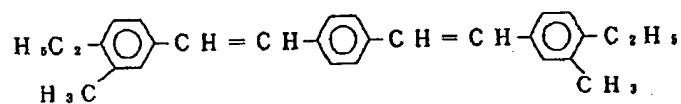
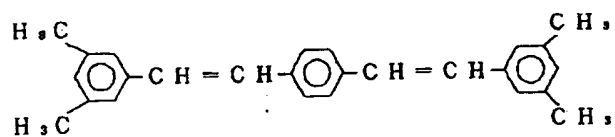
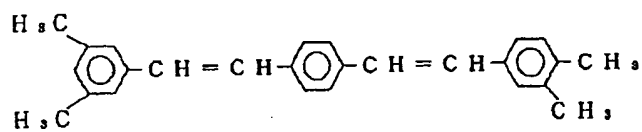
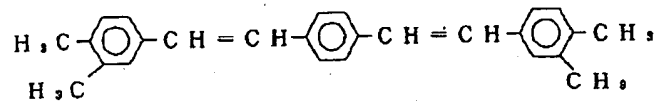
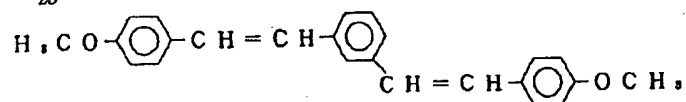
40 [化11]

(14)

特開平5-101884

25

26

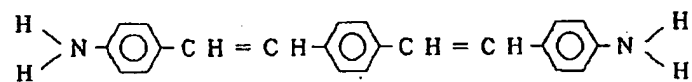
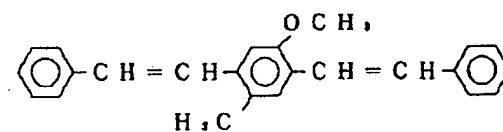
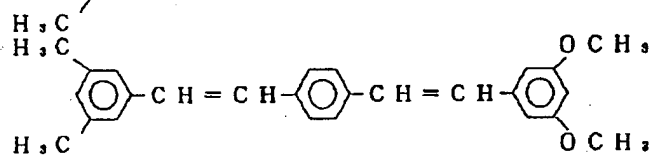
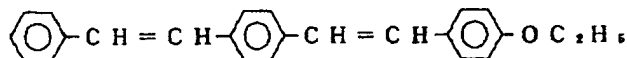
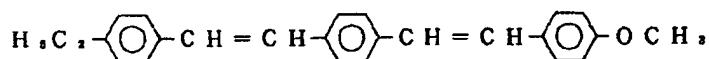
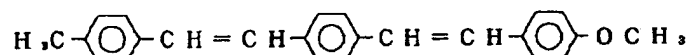
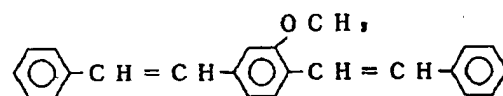
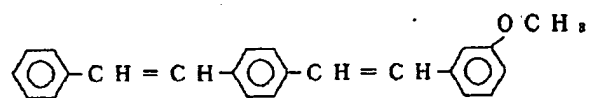
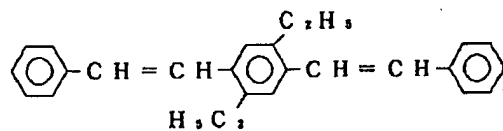
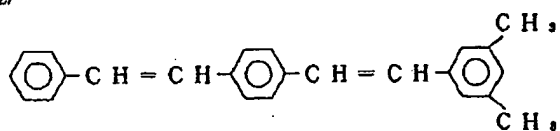


[0028]

[化12]

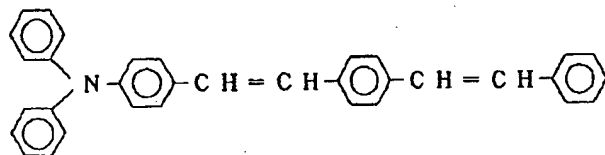
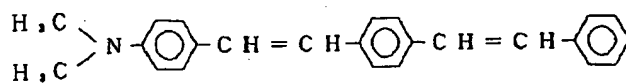
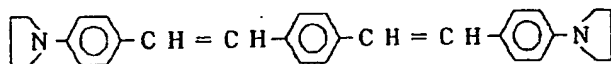
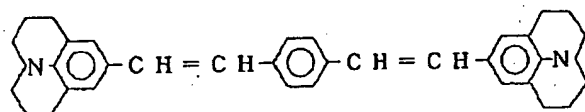
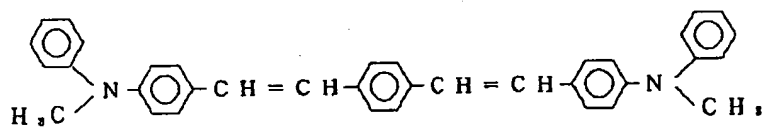
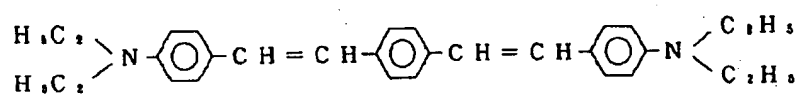
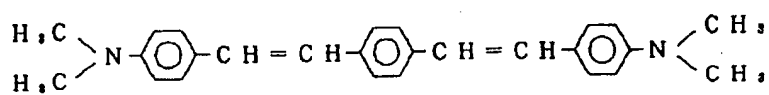
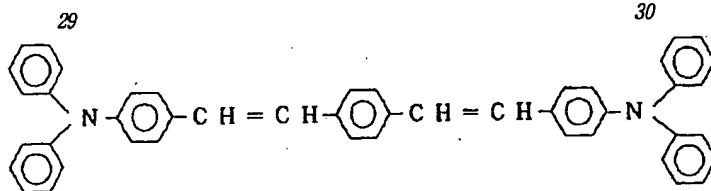
27

28



[0029]

[化13]

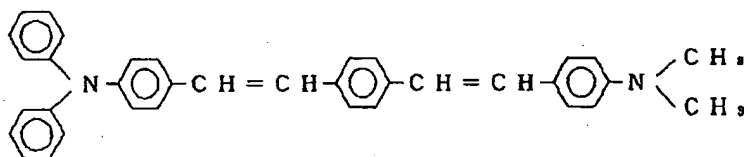
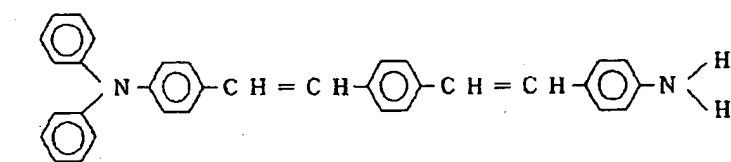
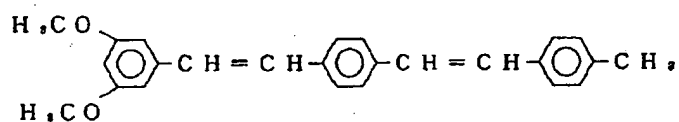
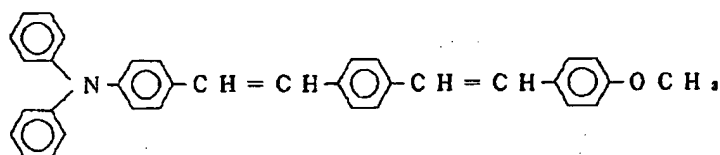
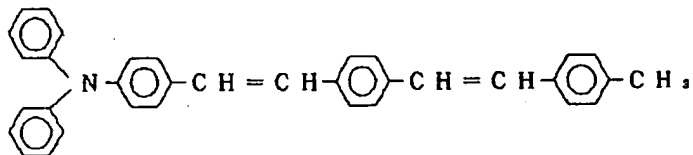
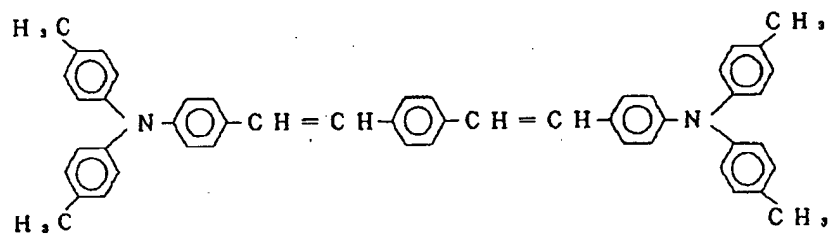


[0030]

40 【化14】

31

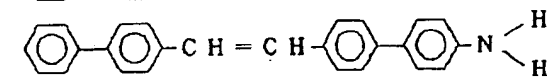
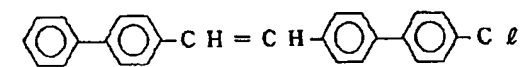
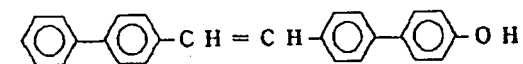
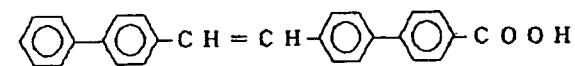
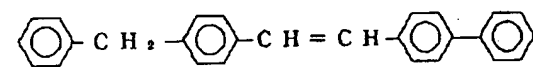
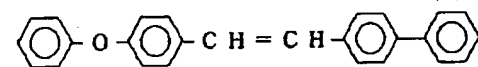
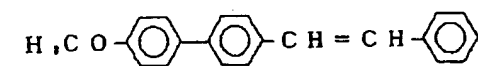
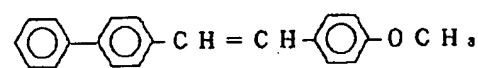
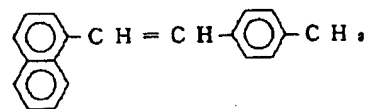
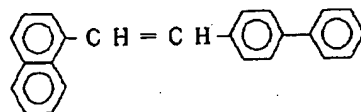
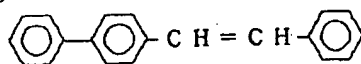
32



[0031]

40 [化15]

33



[0032]

40 【化16】

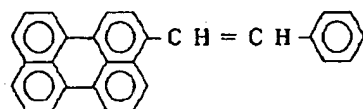
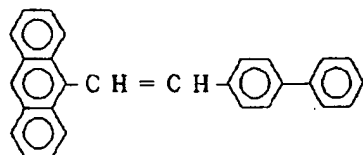
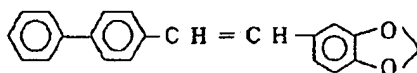
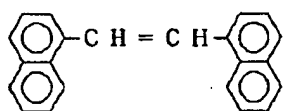
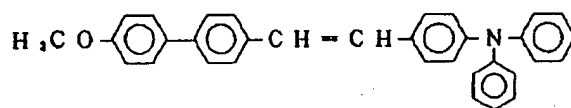
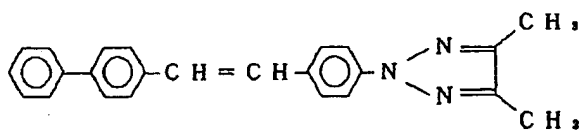
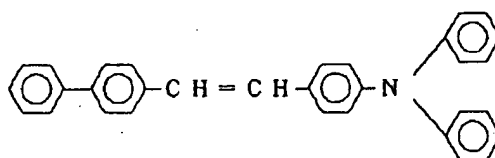
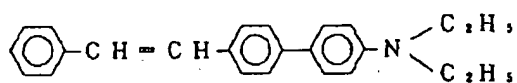
34

(19)

特開平5-101884

35

36

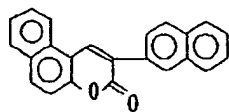
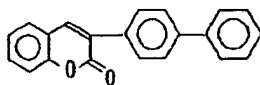
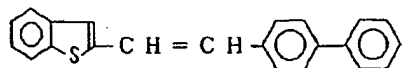
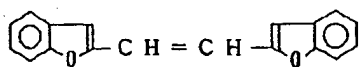
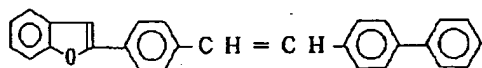
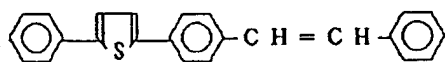
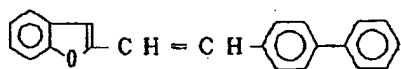
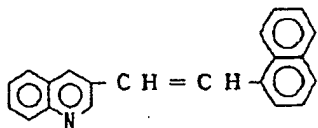
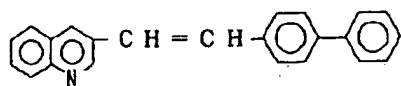
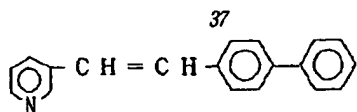


[0033]

[化17]

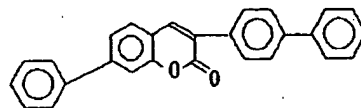
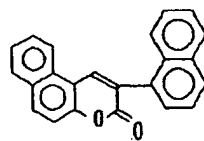
40

(20)

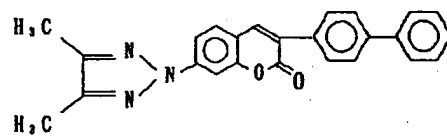
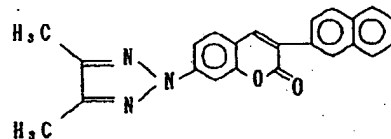


[0034]
[化18]

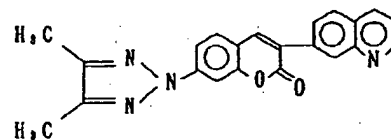
38



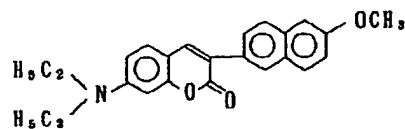
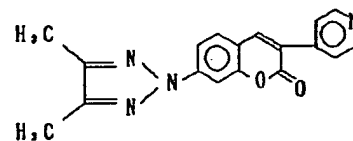
10



20



30



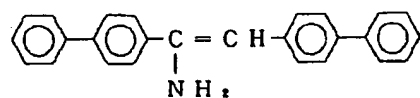
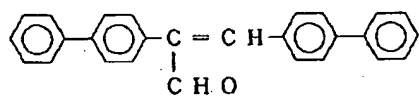
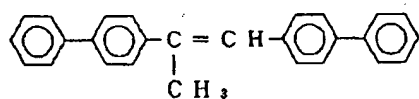
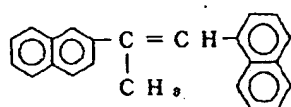
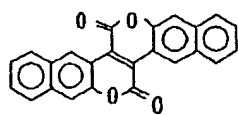
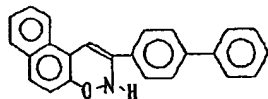
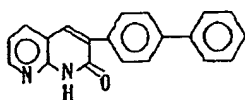
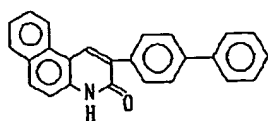
[0035]
[化19]

40

(21)

特開平5-101884

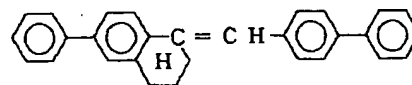
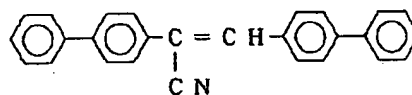
39



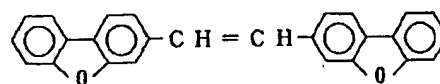
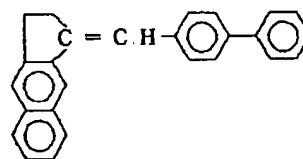
[0036]

[化20]

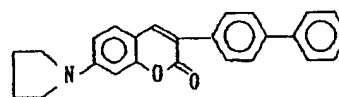
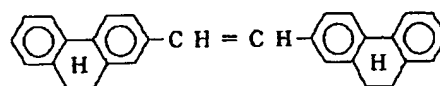
40



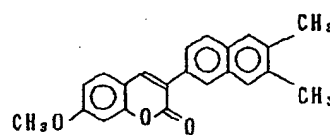
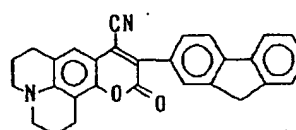
10



20



30



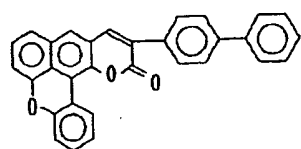
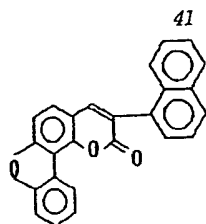
40 [0037]

[化21]

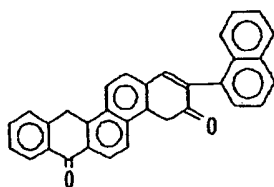
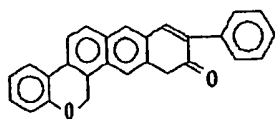
(22)

[0038]

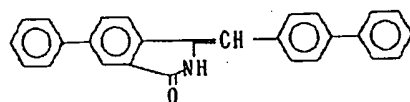
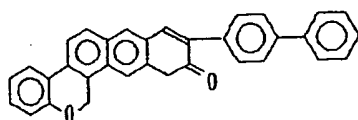
[化22]



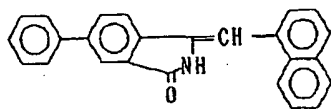
10



20

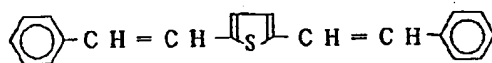
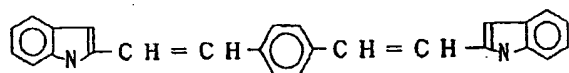
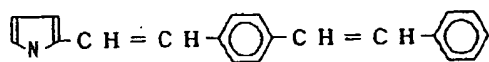
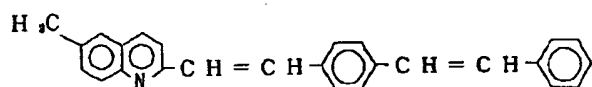
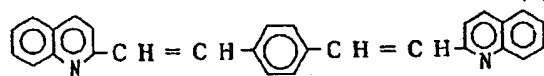
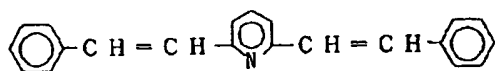
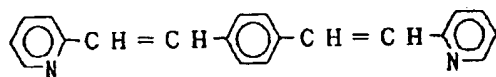
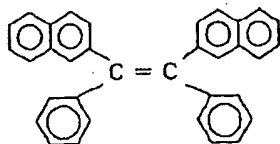
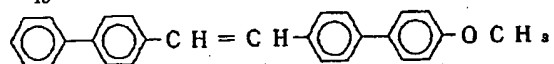


30



43

44

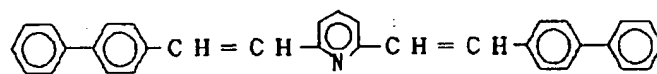
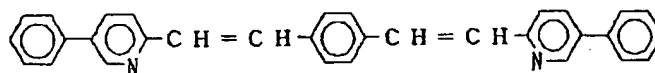
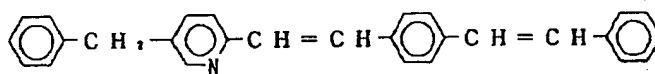
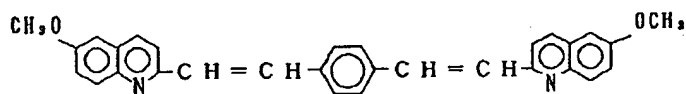
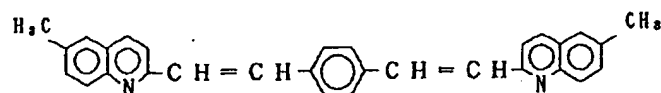
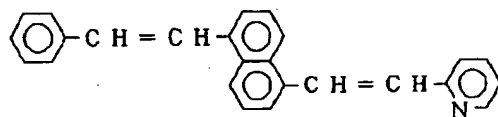
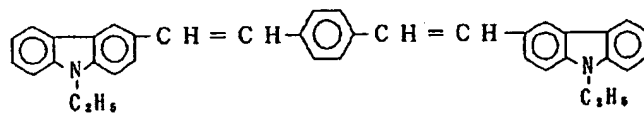
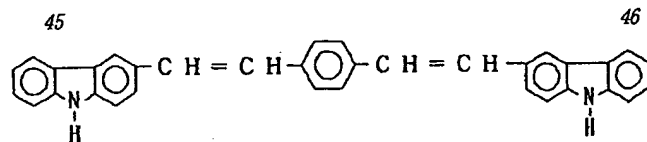


[0039]

40 [化23]

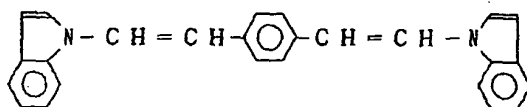
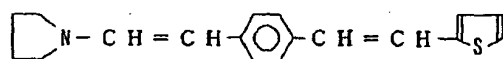
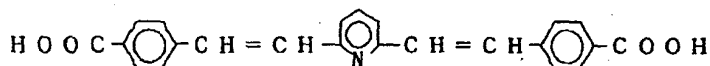
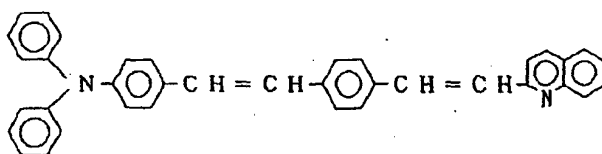
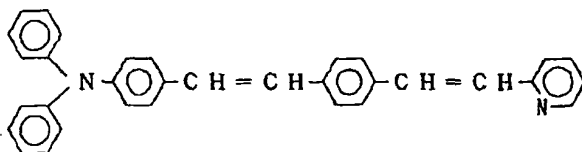
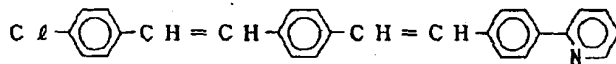
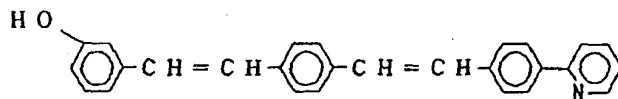
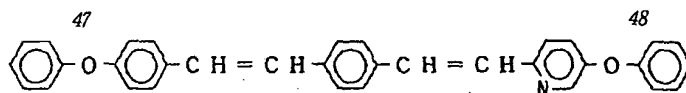
(24)

特開平5-101884



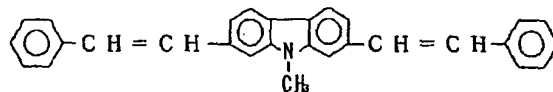
[0040]

[化24]



【0041】

40 【化25】



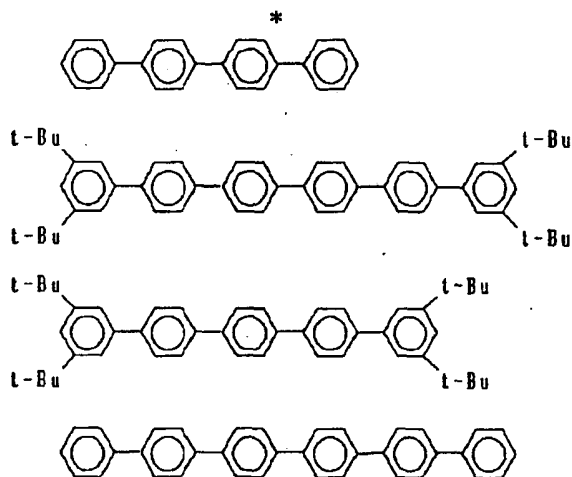
【0042】また、特開平2-252793号公報に記載のジスチリルピラジン誘導体を発光材料として用いることができる。その代表例としては、2, 5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン; 2, 5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン; 2, 5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン; 2, 5-ビス(4-メトキシ

スチリル)ピラジン; 2, 5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン; 2, 5-ビス[2-(1-ビレニル)ビニル]ピラジンなどが挙げられる。その他のものとして、例えば欧州特許第0387715号明細書に記載のポリフェニル系化合物も発光材料として用いることもできる。その具体例として下記式の化合物があ

る。

【0043】

*【化26】

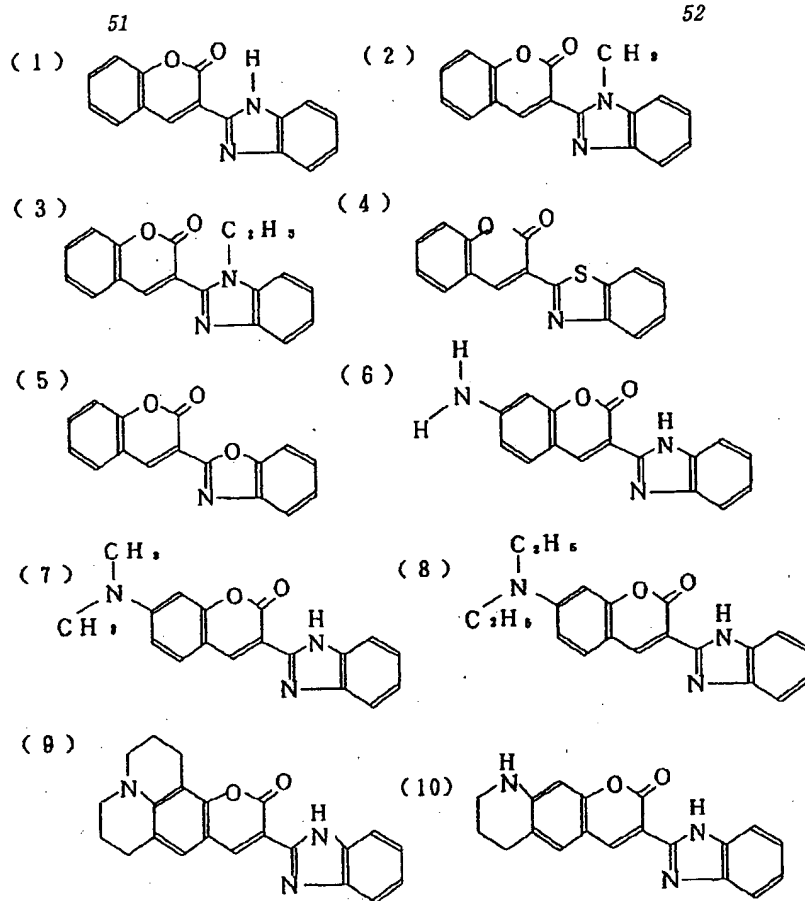


【0044】さらに、前記化合物以外に、例えば12-フタロペリノン〔「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス (J. Appl. Phys)」第27巻, L713 (1988年)〕; 1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン; 1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン〔「アプライド・フィジクス・レターズ (Appl. Phys. Lett.)」第56巻, 799 (1990年)〕, ナフタルイミド誘導体 (特開平2-305886号公報), ペリレン誘導体 (特開平2-189890号公報), オキサジアゾール誘導体 (特開平2-216791号公報), アルダジン誘導体 (特開平2-220393号公報), ピラジ

リン誘導体 (特開平2-220394号公報), シクロペンタジエン誘導体 (特開平2-289675号公報), ビロロピロール誘導体 (特開平2-296891号公報), スチリルアミン誘導体 (アプライド・フィジックス・レター (Appl. Phys. Lett.) 第56巻, 799 (1990年)), あるいはクマリン系化合物 (特開平2-191694号公報) を用いることができる。その代表例としては、以下の化合物が挙げられる。

【0045】

【化27】



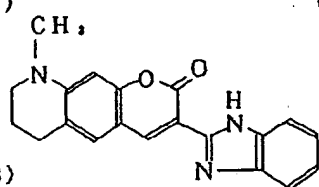
[0046]

[化28]

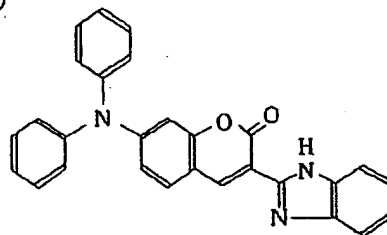
53

54

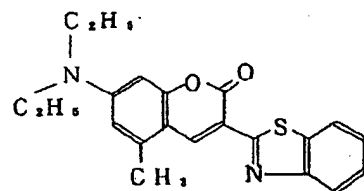
(11)



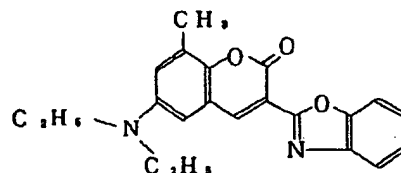
(12)



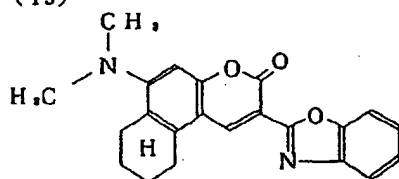
(13)



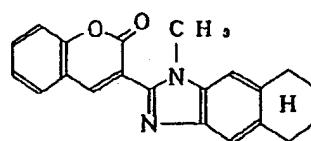
(14)



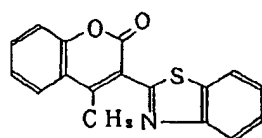
(15)



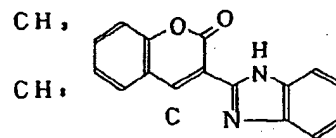
(16)



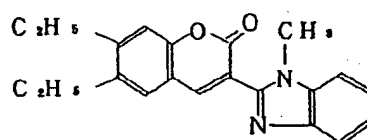
(17)



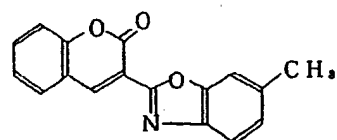
(18)



(19)



(20)



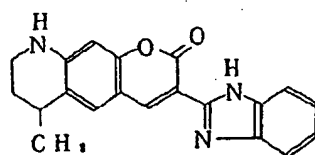
[0047]

[化29]

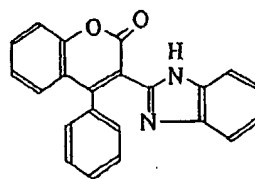
55

56

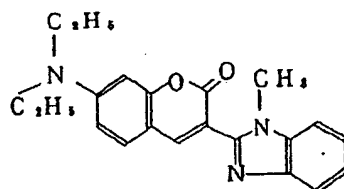
(21)



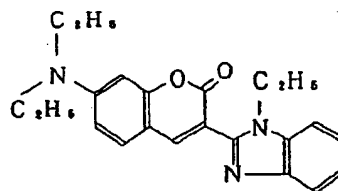
(22)



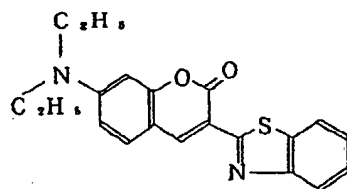
(23)



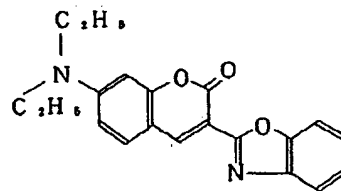
(24)



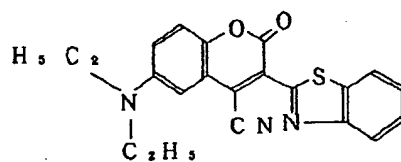
(25)



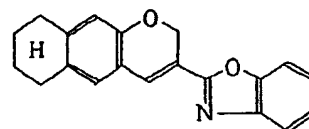
(26)



(27)



(28)



【0048】などが挙げられる。この他に、芳香族ジメチリデン系化合物（欧州特許0388768号明細書）に記載のものを用いることができ、その代表例とし

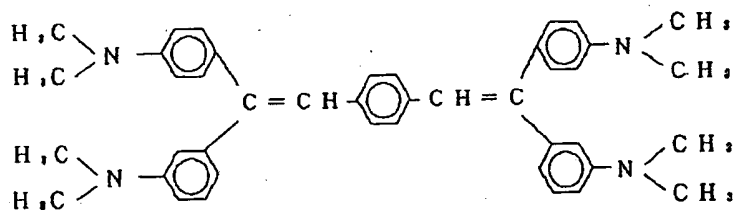
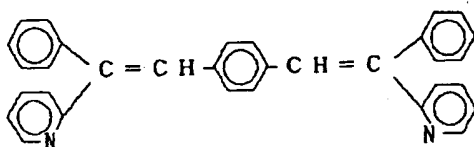
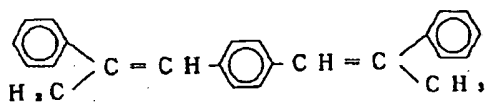
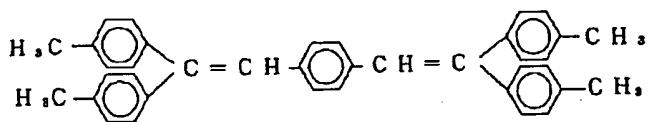
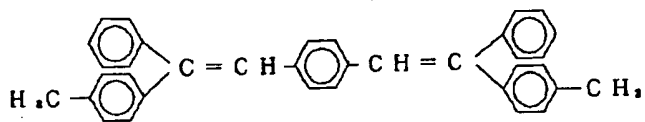
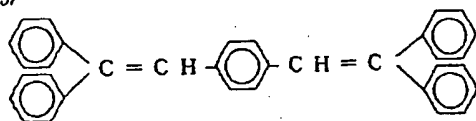
ては、

【0049】

【化30】

57

58

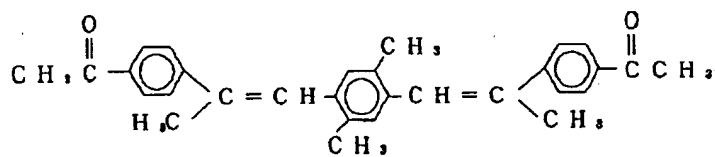
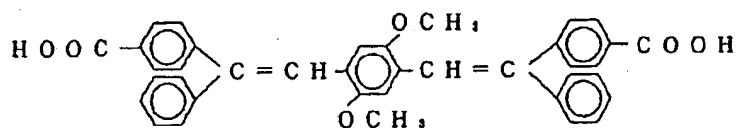
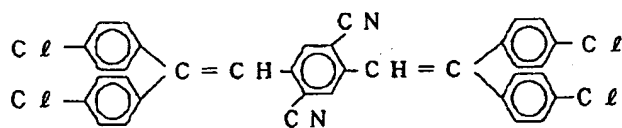
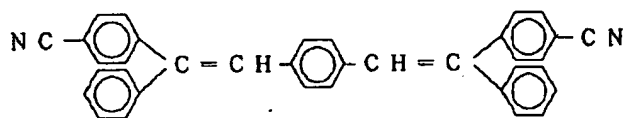
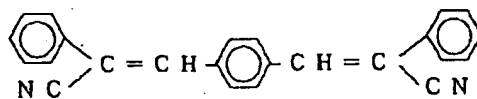
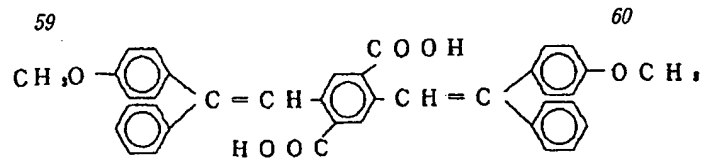


[0050]

[化31]

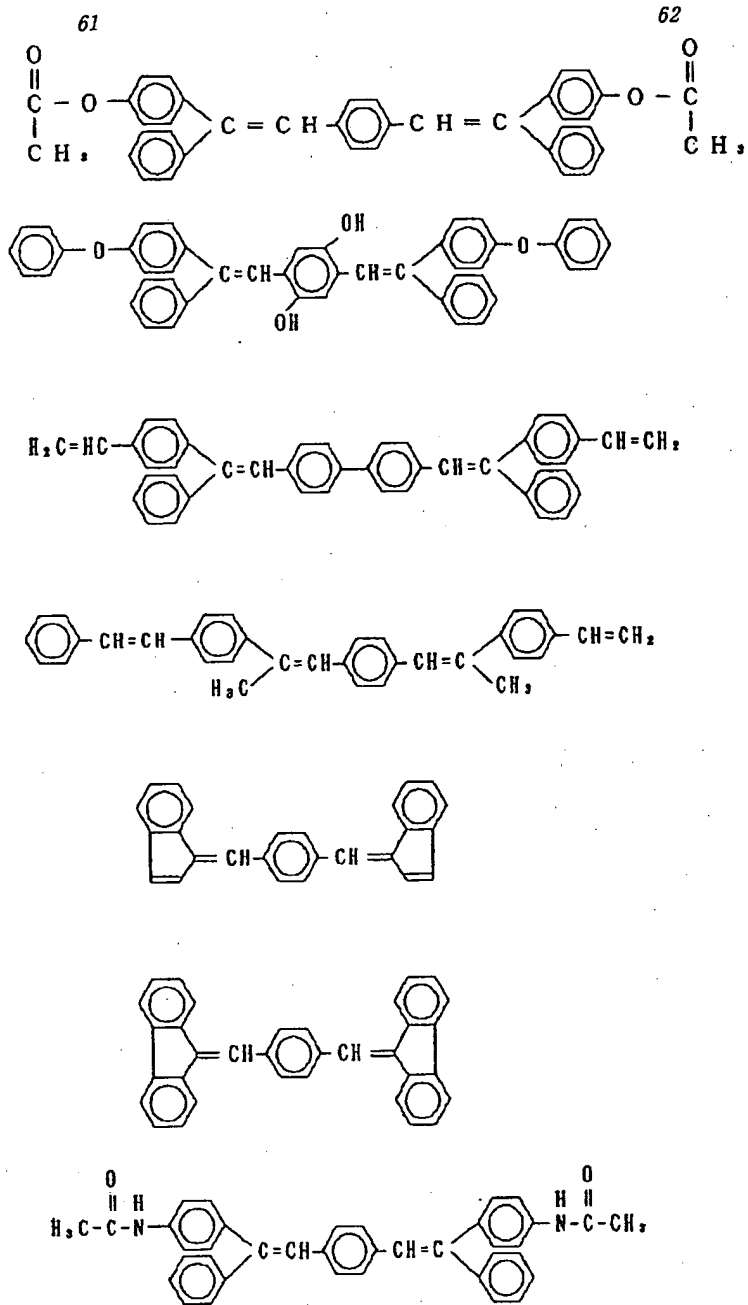
(31)

特開平5-101884



[0051]

【化32】

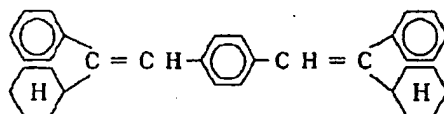
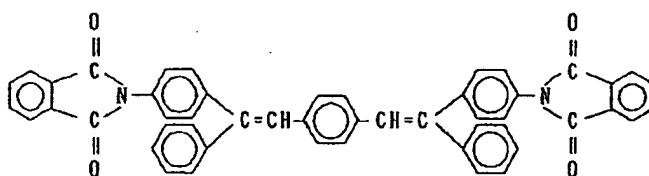
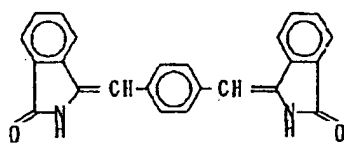
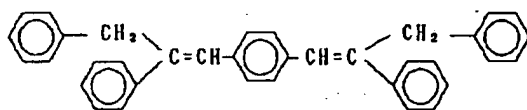
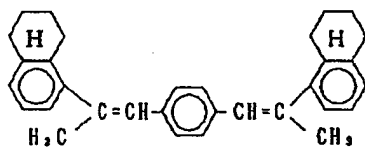
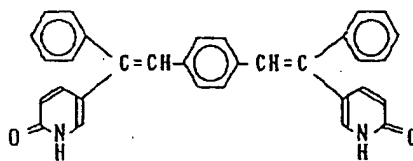


【0052】

40 【化33】

63

64

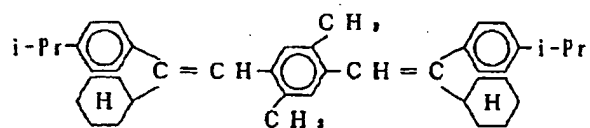
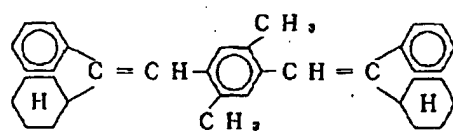


【0053】

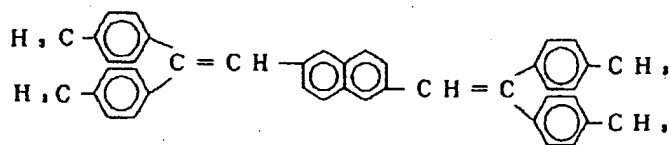
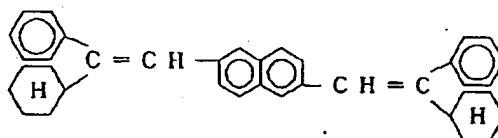
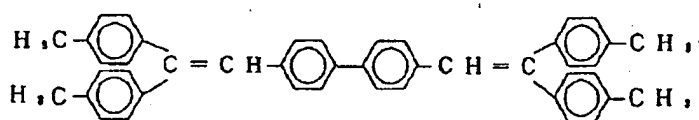
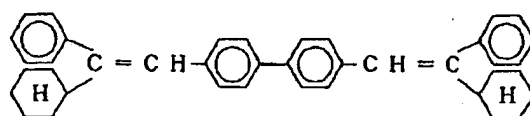
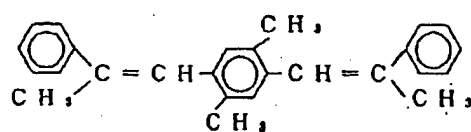
【化34】

65

66



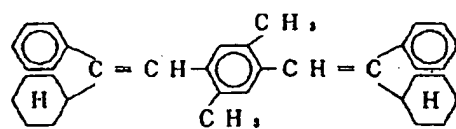
i-Pr : イソプロピル基



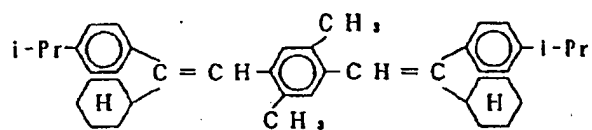
[0054]

[化35]

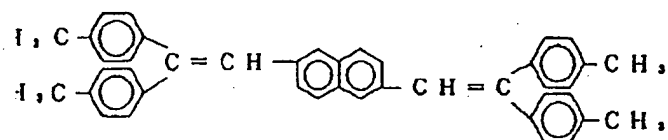
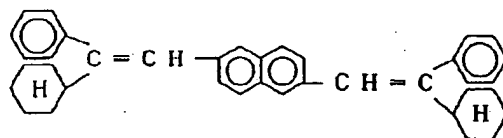
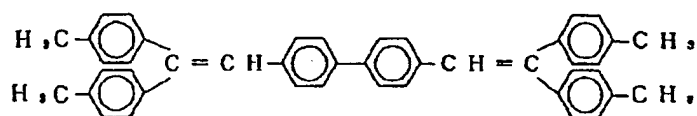
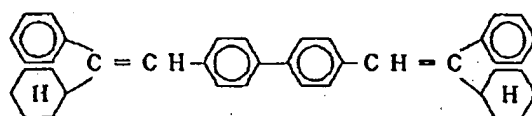
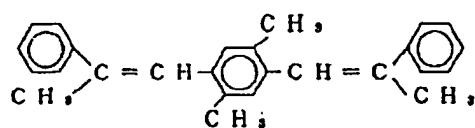
67



68



i-Pr : イソプロピル基



[0055]

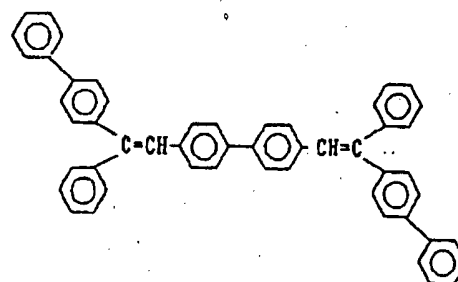
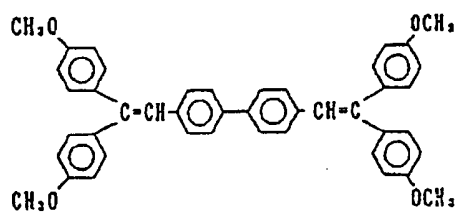
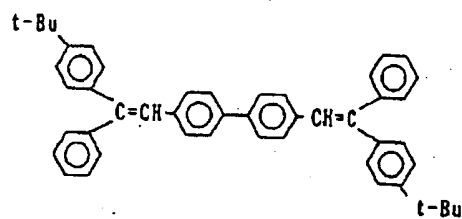
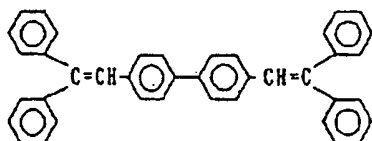
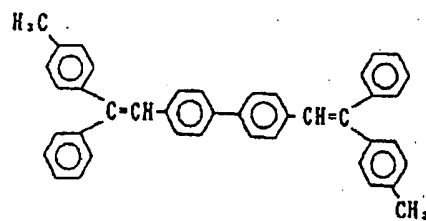
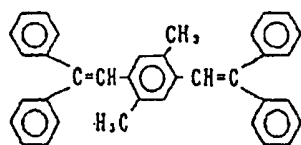
[化36]

(36)

特開平5-101884

69

70



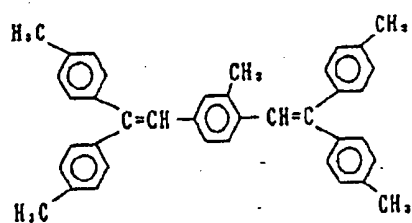
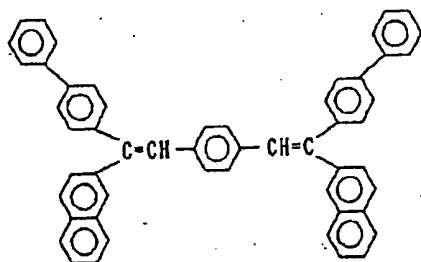
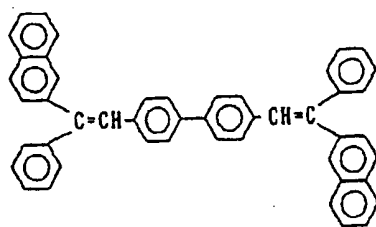
[0056]

[化37]

(37)

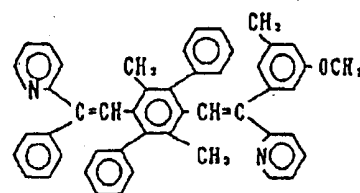
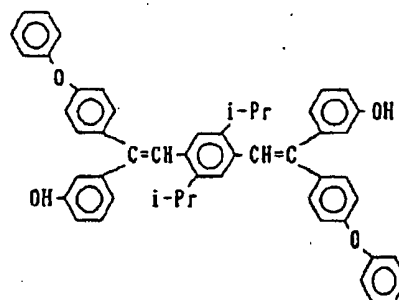
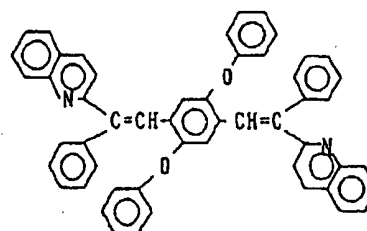
特開平5-101884

71



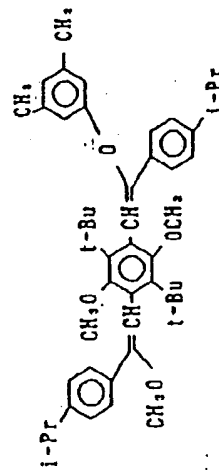
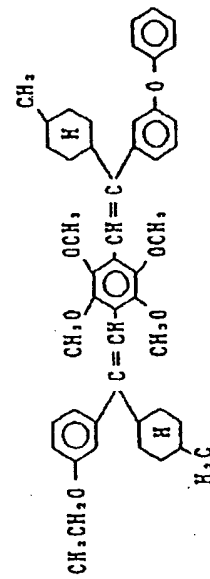
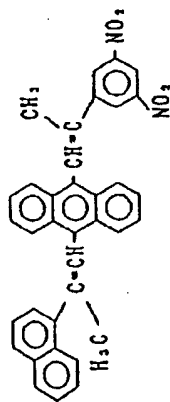
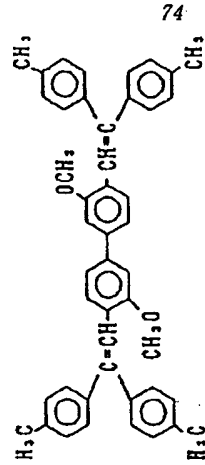
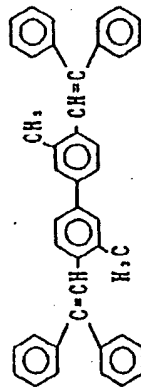
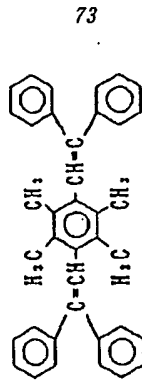
[0057]

72



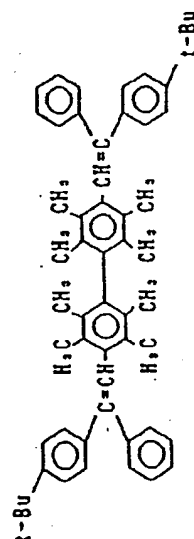
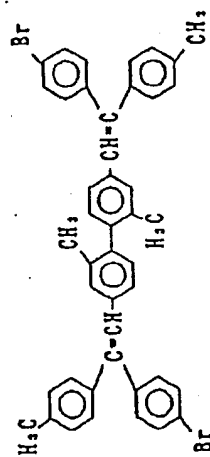
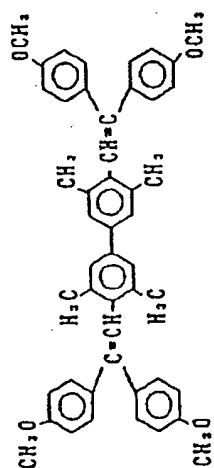
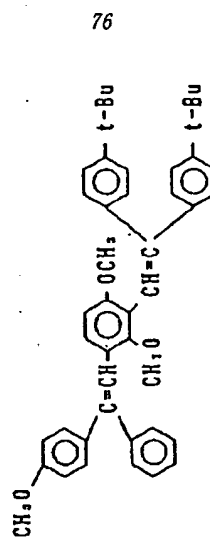
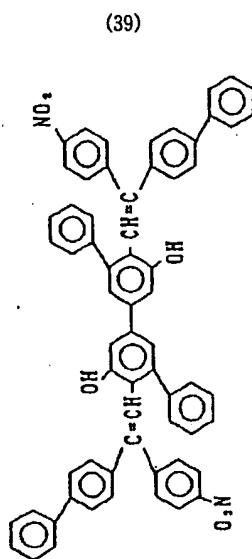
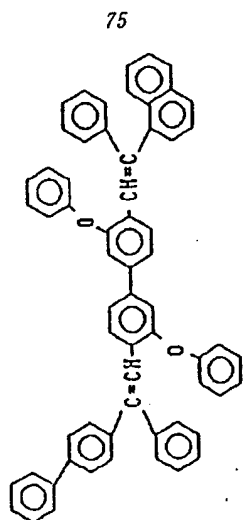
[化38]

(38)



[0058]

[化39]

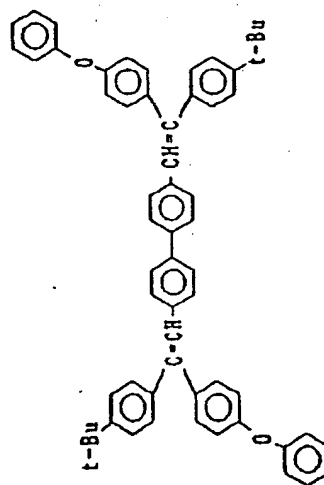
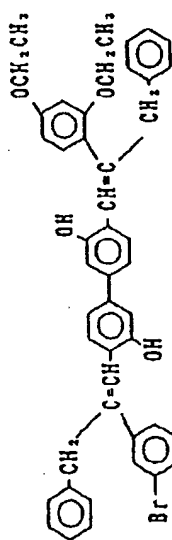
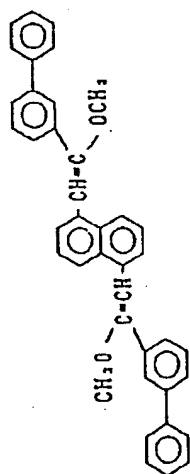
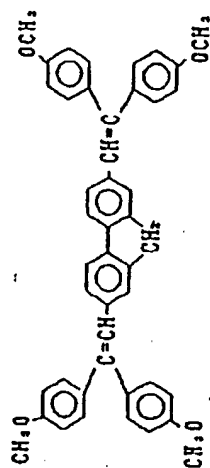
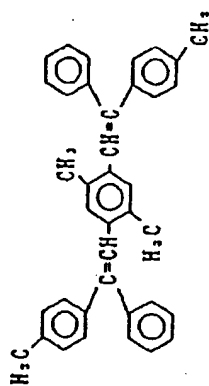
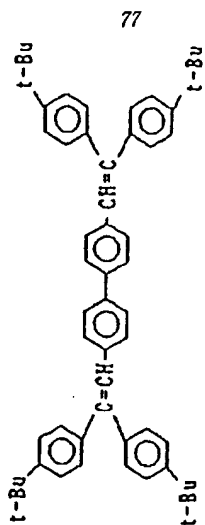


[0059]

[化40]

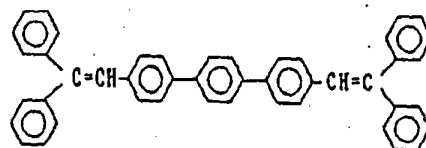
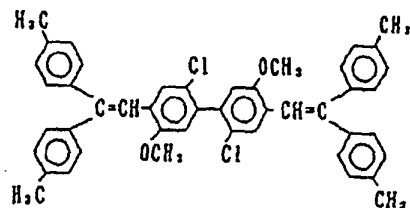
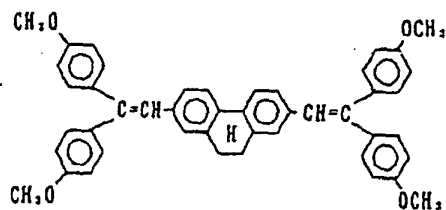
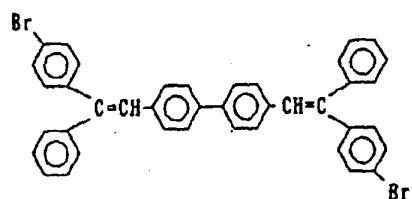
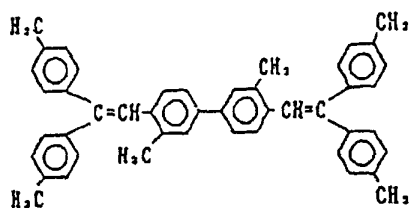
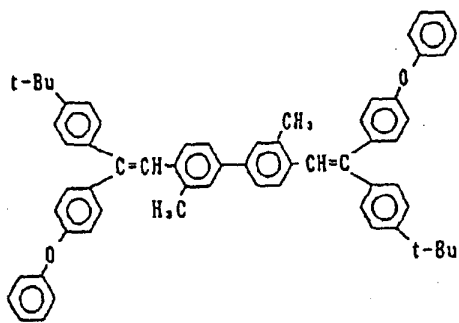
(40)

78



[0060]

[化41]



【0061】などが挙げられる。さらに発光材料としては特願平2-248749号明細書及び特願平2-279304号明細書で示された以下の一般式(1)



【0063】(X及びYは、エレクトロルミネッセンス素子能を有する蛍光化合物を示し、同一であっても異なってもよい。また、Qは共役系を切る二価基を表わす。)で表わされる化合物が挙げられる。一般式(1)におけるX及びYが意味する発光材料とは、種々のエネルギーで励起された場合に、可視光領域(400~700nm)の蛍光を発する有機化合物である。本発明で用いる発光材料の中には、近紫外部(330~380nm)の光を吸収し、可視部の短波長領域(400~45

*【0062】
【化42】

*30

(1)

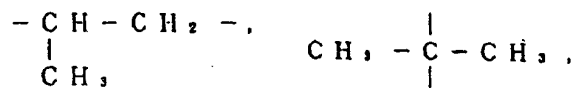
0nm)に紫乃至青色の蛍光を発する蛍光増白剤も含まれてもよい。上記Qは共役系を切る二価基であり、ここで共役とは、π電子の非局在性によるもので、共役二重結合あるいは不対電子または孤立電子対によるものも含む。具体的には、直鎖アルカンからH原子を1個ずつ除いた二価基、例えば、

【0064】
【化43】

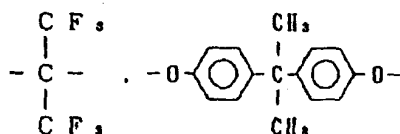
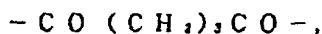
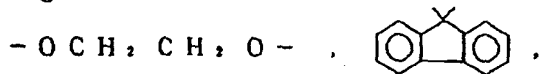
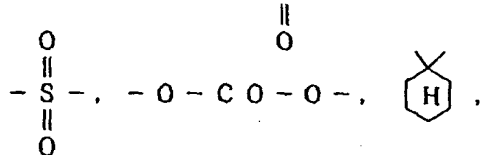
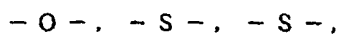
81

82

(例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、

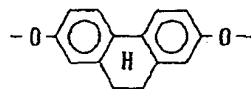
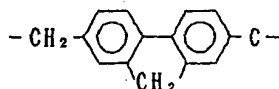
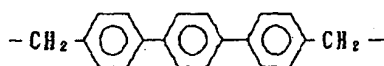
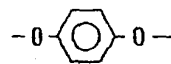
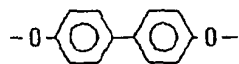
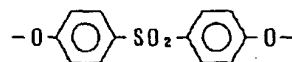
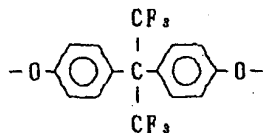


$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等]あるいは



【0065】

【化44】



【0066】等を表わしている。このように共役系を切る二価の基を用いる理由は、上記で示されるEL素子能を有する発光材料XあるいはYを、単独で本発明の有機

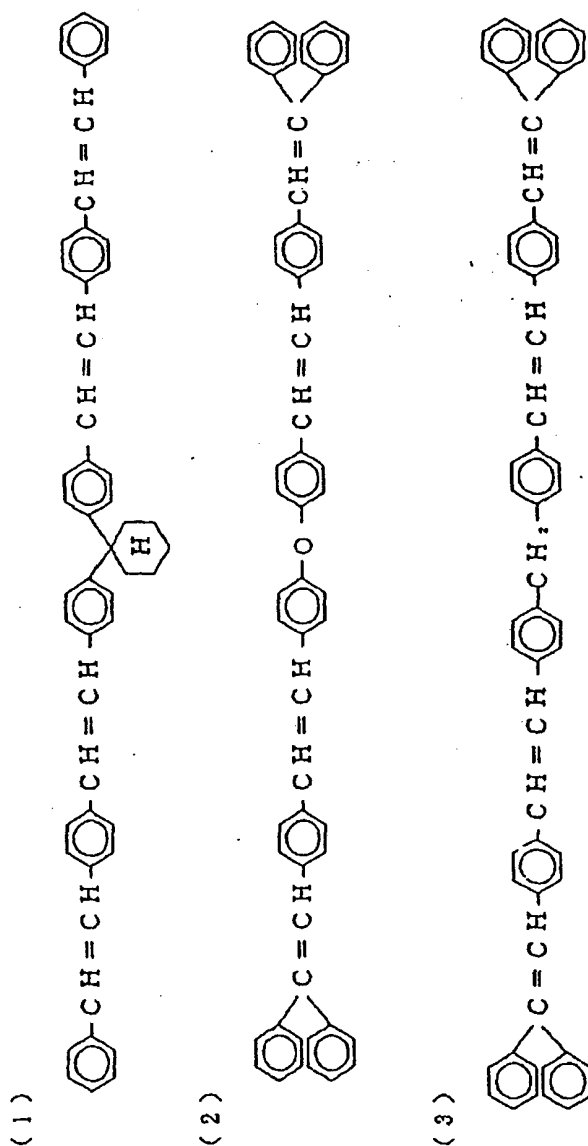
EL素子として用いた場合に得られるEL発光色と、一般式(1)で表わされる化合物を本発明の有機EL素子として用いた場合に得られるEL発光色とが変わらぬよ

うにする為である。つまり、短波長化あるいは長波長化したりすることはないようにするためである。また、共役系を切る二価基で接続するとガラス転移温度(T_g)は、上昇することが確認でき、均一なピンホールフリーの微結晶あるいはアモルファス性薄膜が得られることが明らかにできた。更に、共役系を切る二価基で結合していることによりEL発光が長波長化することなく、また、合成あるいは精製が容易にできる長所を備えている。なお、EL素子能を有するとは、例えば化合物を蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化し、これを発光層として用いた場合に、電界印加時に陽極又は正孔注入輸送層より正孔を注*

*入することができ、かつ陰極又は電子注入輸送層より電子を注入することができる注入機能、注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発光機能等を有していることである。X、Yの表わすEL素子能を有する蛍光化合物を具体的に示せば、上に述べた各種発光材料として使用可能な有機化合物が挙げられる。前記一般式(1)で表わされる化合物の具体例としては、次に示すものを挙げることができる。

【0067】

【化45】



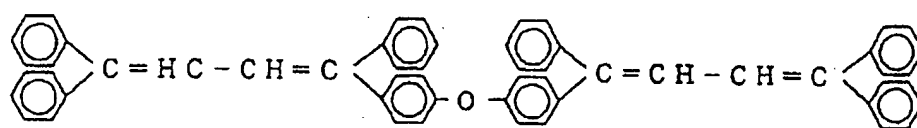
【0068】

50 【化46】

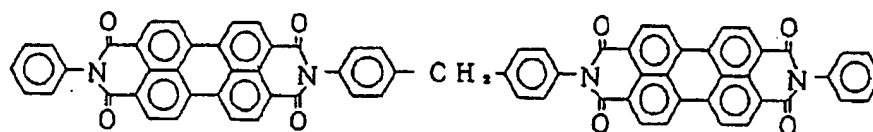
85

86

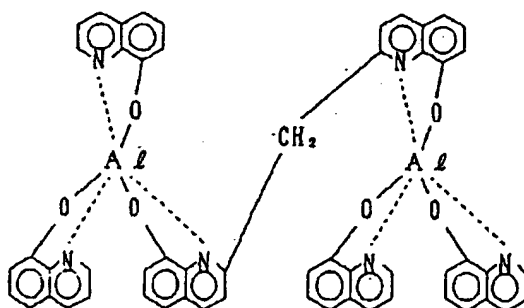
(4)



(5)



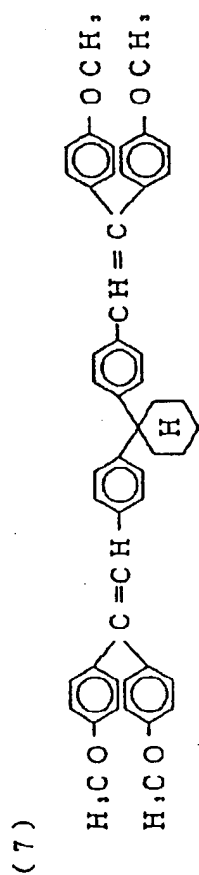
(6)



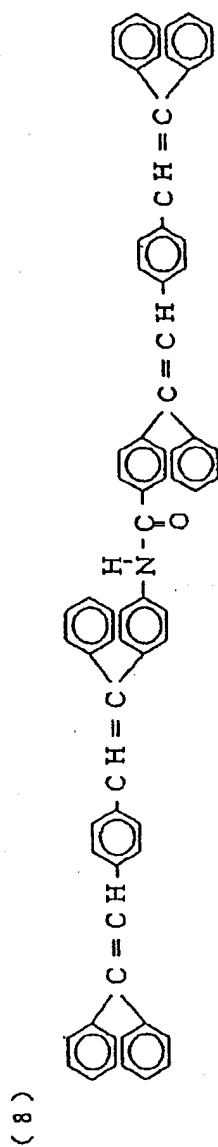
[0069]

[化47]

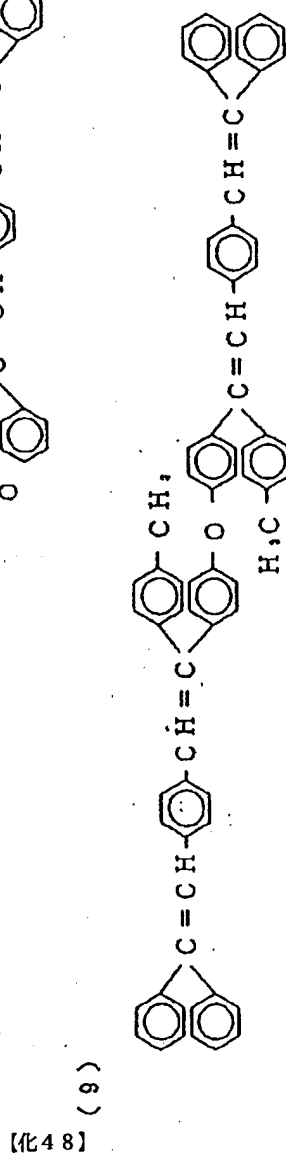
87



(45)



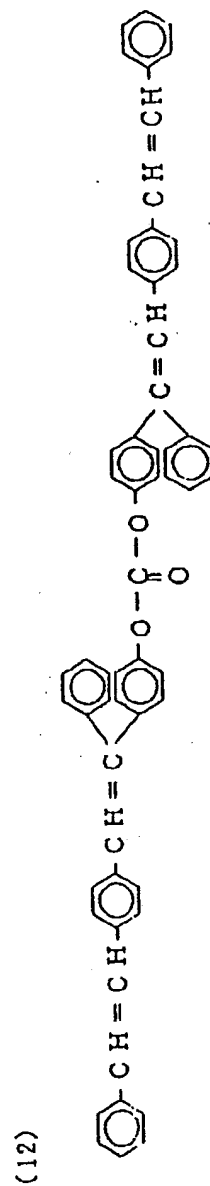
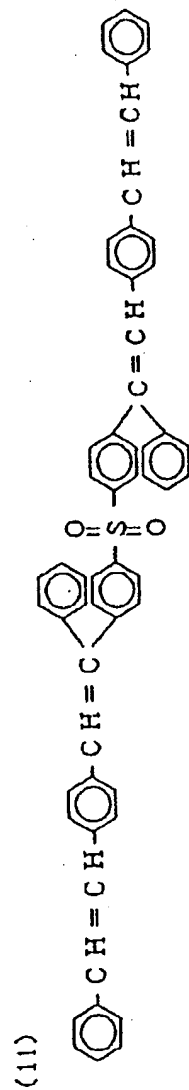
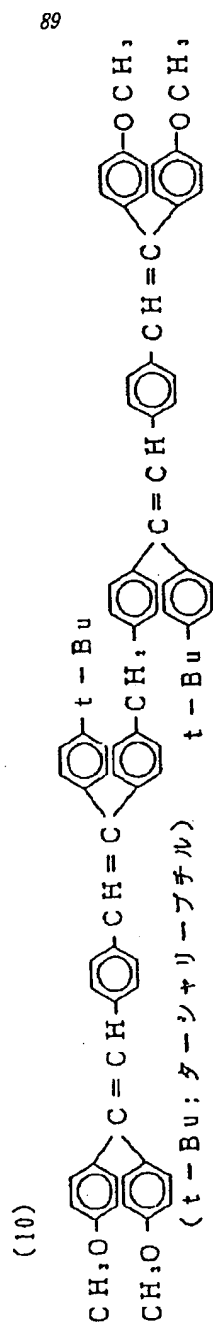
88



[0070]

[化48]

[0071]
[化49]



(46)

特開平5-101884

40

(47)

特開平5-101884

92

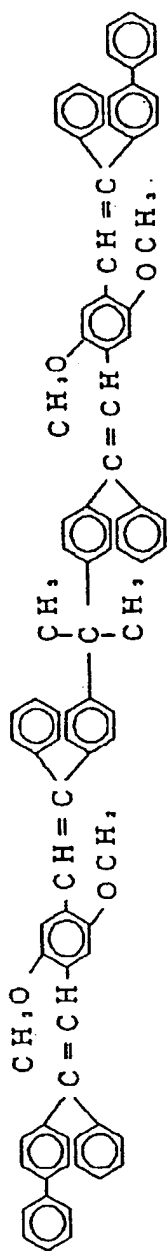
[0072]
[化50]

10

20

30

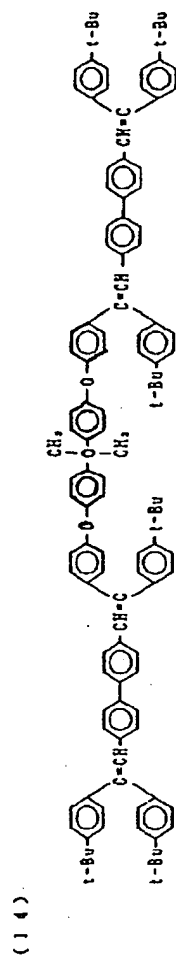
91



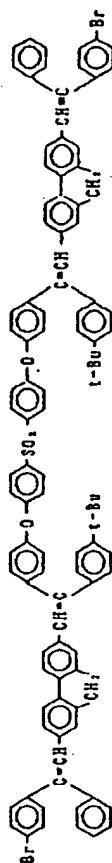
(13)

(48)

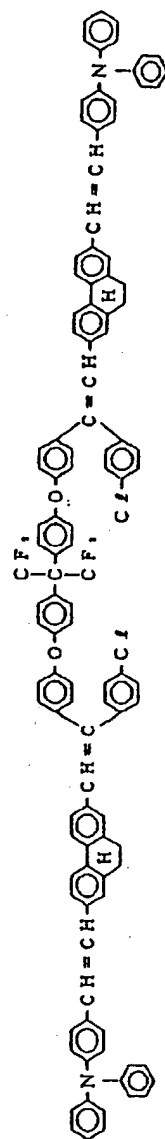
93



(15)



(16)

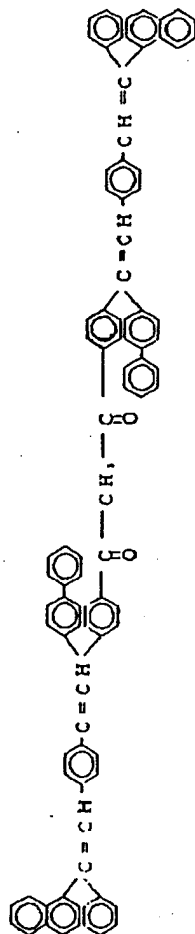


94

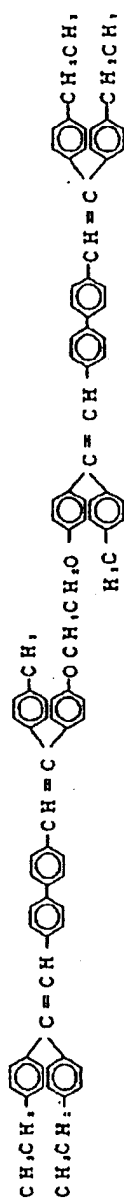
[0073]

[化51]

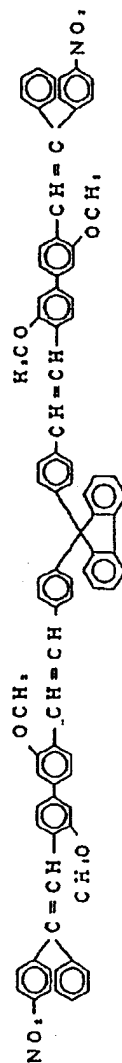
(17)



(18)



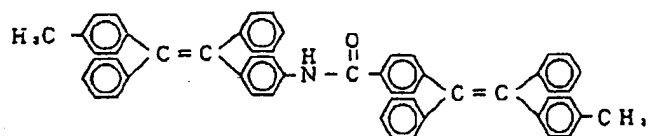
(19)



[化52]

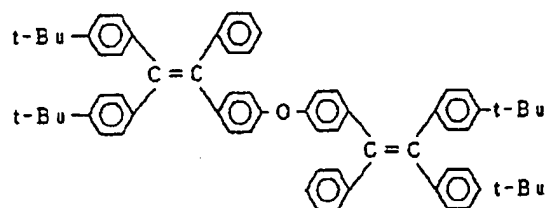
[0074]

97
(20)

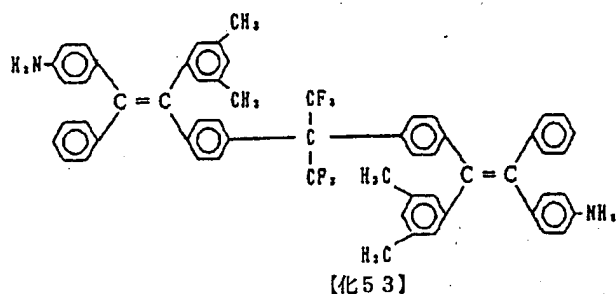


98

(21)



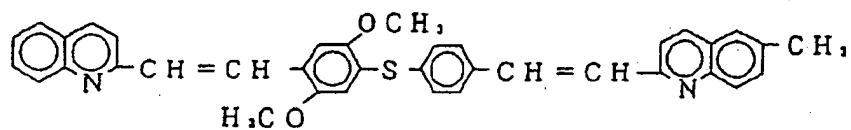
(22)



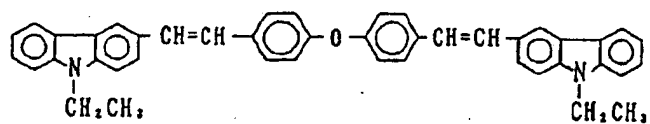
[0075]

[化53]

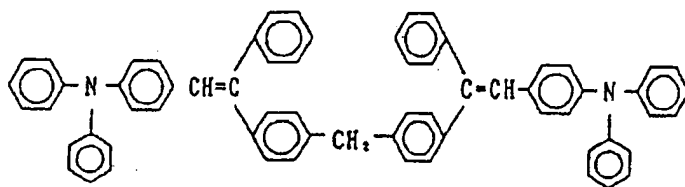
(23)



(24)



(25)

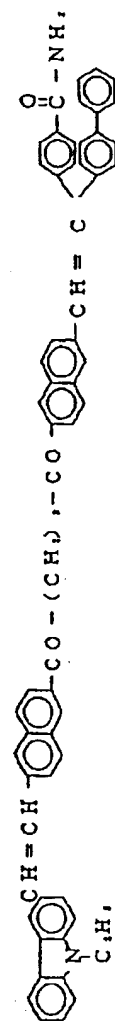


[0076]

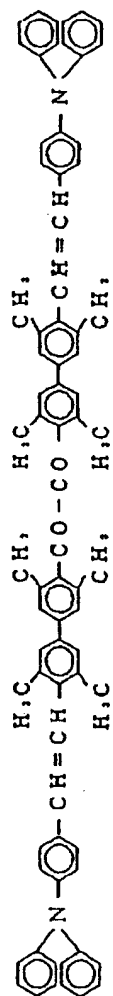
[化54]

[0077]

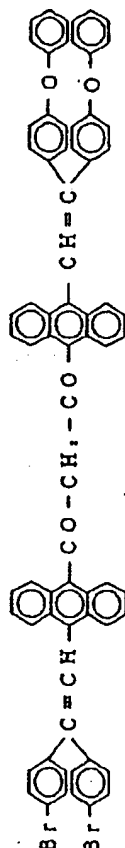
(26)



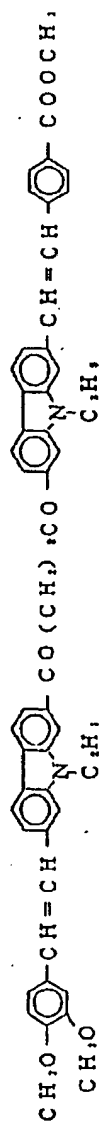
(27)



(28)



(29)



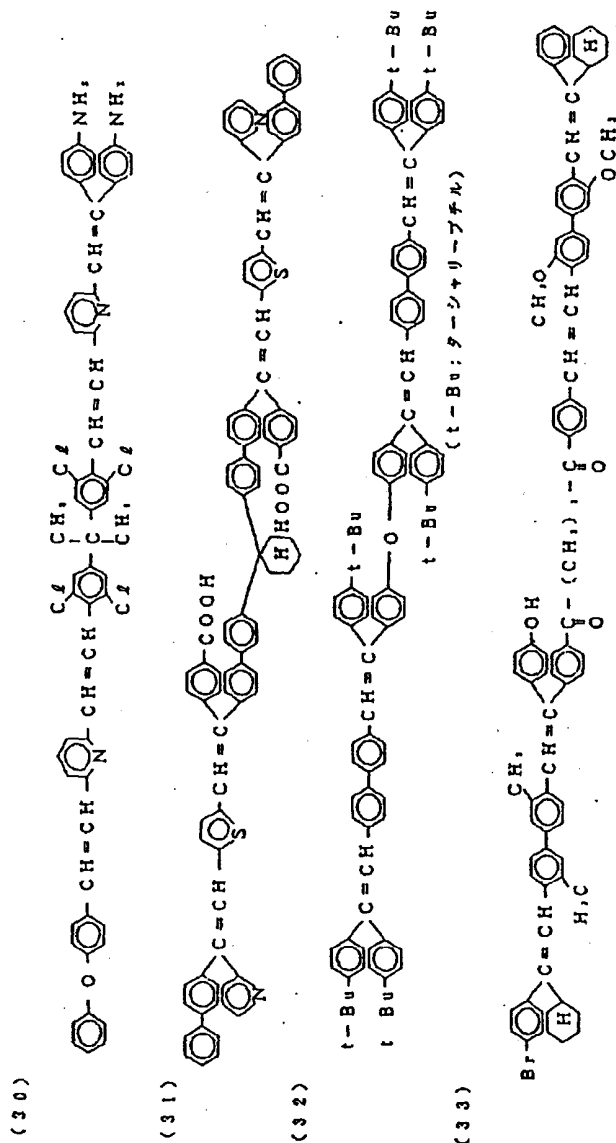
[化55]

(51)

特開平5-101884

101

102



【0078】上記発光層の形成方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることがより好ましい。ここで分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶液状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは、凝集構造、高次構造の相異や、それに起因する機能的な相異により区分することができる。また、該発光層は、特開昭57-51781号公報などに開示されているように、樹脂などの結着剤と該化合物とを溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化し、形成することができる。このようにして形成

された発光層の膜厚については特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、通常5nm～5μmの範囲が好ましい。本発明で用いるEL素子における発光層は、電界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層より正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入輸送層より電子を注入することができる注入機能、注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。なお、正孔の注入されやすさと、電子の注入されやすさには違いがあっても構わない。また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、どちらか一方を移動することが好ましい。

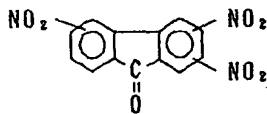
【0079】次に、本発明で用いる有機EL素子の正孔

注入輸送材料については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。該電荷輸送材としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許第3,112,197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリーラルカン誘導体（米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-5555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラソリン誘導体及びピラソロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリーラルアミン誘導体（米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3,526,501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号明細書などに記載のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-9344

5号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）などを挙げる事ができる。さらに、正孔注入輸送材料としては、シラザン誘導体（米国特許第4950950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、また特願平1-211399号明細書で示された導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。

【0080】本発明においては、これらの化合物を正孔注入輸送材料として用いることができるが、次に示すボルフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報などに記載のもの）及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物（米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。該ボルフィリン化合物の代表例としては、ボルフィン、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ボルフィン銅 (II)、1, 10, 15, 20-テトラフェニル21H, 23H-ボルフィン亜銅 (II)、5, 10, 15, 20-テトラキス（ペンタフルオロフェニル）-21H, 23H-ボルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニクロリド、フタロシアニン（無金属）、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、マグネシウムフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。また、該芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ（3-メチルフェニル）-4, 4'-ジアミノビフェニル（TPDA）、2, 2-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）プロパン、1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）-4-フェニルシクロヘキサン、ビス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）フェニルメタン、ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ（4-メトキシフェニル）-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ビス（ジフェニルアミノ）クオードリフ

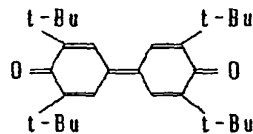
エニル, N, N, N-トリ (p-トリル) アミン, 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4 (ジ-p-トリルアミノ) スチリル] スチルベン, 4-N, N-ジフェニルアミノ (2-ジフェニルビニル) ベンゼン, 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン, N-フェニルカルバゾールなどが挙げられる。また、正孔注入輸送材料あるいは発光材料として示した芳香族ジメチリデン系化合物も使用可能である。本発明で用いる正孔注入輸送層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。正孔注入輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm~5 μmである。この正孔注入輸送層は、これら*



[0082] などのニトロ置換フルオレノン誘導体、特開昭57-149259号、同58-55450号、同63-104061号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体、Polymer Preprints, Japan Vol. 37, No. 3 (1988), p. 681 等に記載されている。

[0083]

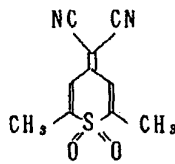
[化57]



[0084] などのジフェニルキノン誘導体、

[0085]

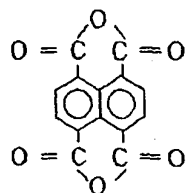
[化58]



[0086] などのチオピランジオキソイド誘導体、

[0087]

[化59]



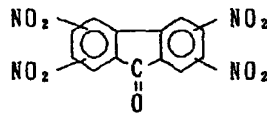
[0088] 等のナフタレンベリレン等複素環テトラカルボン酸無水物あるいはカルボジイミドが挙げられる。

J. J. Appl. Phys., 27, L 269(1988) 等に記載されて

*の正孔注入輸送材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記正孔注入輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入輸送層を積層したものであってもよい。また、本発明で用いる有機EL素子の電子注入輸送層は、電子注入材料から成るものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。このような電子注入材料について特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。該電子注入材料の好ましい例として

[0081]

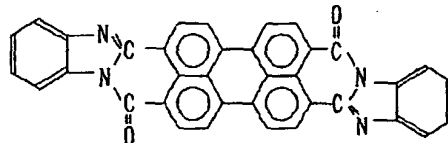
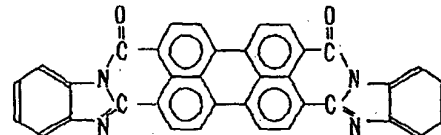
[化56]



いる。

[0089]

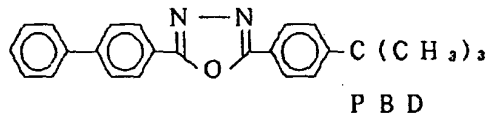
[化60]



[0090] で表わされる化合物、特開昭60-69657号、同61-143764号、同61-148159号公報等に記載されているフルオレニリデンメタン誘導体、特開昭61-225151号、同61-233750号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体及びアントロン誘導体、Appl. Phys. Lett. 55(15) 1489等に記載されているオキサジアゾール誘導体

[0091]

[化61]

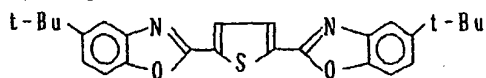


[0092] 等を挙げることができる。特開昭59-194393号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物。上記公報では該物質は発光層を形成する材料として開示されているが、我々は検討の結果、本発明の電子注入輸送層を形成する材料として用いることができることがわかった。特に以下のものが望ましい。

107

【0093】

【化62】



B B O T

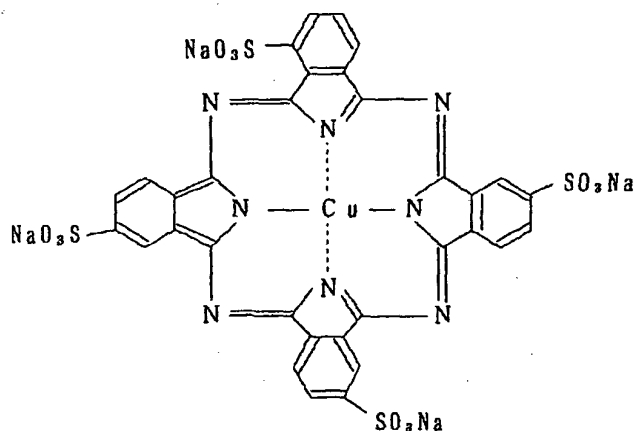
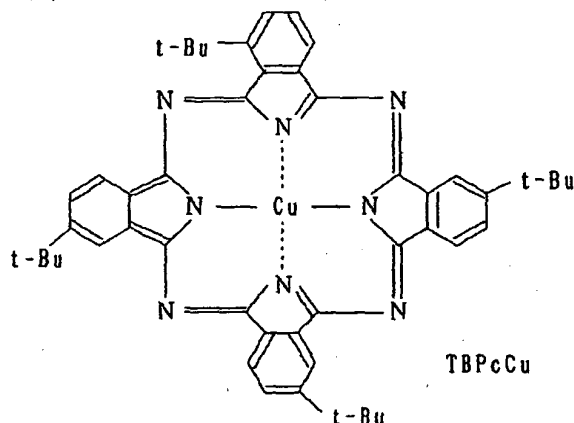
【0094】8-キノリノール誘導体の金属錯体で具体的には次に挙げる化合物、即ち、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジクロロ-8-*

108

*キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ならびにアルミニウム、インジウム以外のマグネシウム、銅、ガリウム、スズ、鉛の錯体等がある。メタルフリーあるいはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基、スルホン酸基等で置換されているものとして、例えば以下のものがある。

【0095】

【化63】



【0096】また、発光材料として示したジスチリルピラジン誘導体も電子注入輸送材料として挙げられる。本発明で用いる電子注入輸送層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmである。この電子注入輸送層は、これらの電子注入輸送材料1種又は2種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記層とは別種の化合物からなる電子注入輸送層を積層したものであってもよい。さらに無機物であるp型-Si、p型-SiCによる正孔注入輸送材料、n型α-Si、n型α-SiC

による電子注入輸送材料を電子注入輸送材料として用いることができる。例えば、国際公開WO90/05998に開示されている無機半導体等が挙げられる。このEL素子における正極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。該正極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望まし

く、また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω /□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1 μ m、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、Al/Al:O₂、インジウムなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は、数百 Ω /□以下が好ましく、膜厚は通常10～500nm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。なお、このEL素子においては、該陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であることが、発光を透過するため、発光の取出し効率がよく好都合である。次に、本発明で用いるEL素子を作製する好適な例を説明する。前記の陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1 μ m以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に正孔注入輸送材料からなる薄膜を形成し、正孔注入輸送層を設ける。該正孔注入輸送材料の薄膜化の方法としては、前記のごとくスピコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。該正孔注入材料の薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度50～450℃、真空度 10^{-5} ～ 10^{-3} Pa、蒸着速度0.01～50nm/sec、基板温度-50～300℃、膜厚5nm～5 μ mの範囲で適宜選ぶことが望ましい。次にこの発光層の形成後、その上に負極用物質からなる薄膜を、10～500nm好ましくは50～200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、発光層、正孔注入輸送層、陽極の順に作製することも可能である。なお、発光層、正孔注入輸送層等は前記の通り少なくとも一方が紫外線の照射を受けているものとする。このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、正極を+、負極を-の極性として電圧5～40V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合

する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0097】

【実施例】次に本発明を、参考例、実施例及び比較例によりさらに詳しく説明する。

参考例1

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したもの(HOYA製)を透明支持基板とした。次いで、この透明支持基板をイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄を行った後、純水で5分間洗浄し、さらにイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄を行った。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートに正孔注入層の材料として、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-(3-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TPDA)を200mg入れ、また別のモリブデン製ポートに発光層の材料としてトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)を200mg入れ、また別のモリブデン製ポートに正孔注入材料(H2:BCzVBi)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後、TPDA入り

の前記ポートを215～220℃まで加熱し、透明支持基板を構成するITO膜上に0.1～0.3nm/秒の蒸着速度でTPDAを堆積させ、膜厚60nmの正孔注入層を製膜した。このときの基板温度は室温であった。次いで、これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層上に、もう一つのポートよりAlqを発光層として60nm積層蒸着した。このときのポート温度は265～273℃、蒸着速度は0.1～0.2nm/秒、基板温度は室温であった。次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のタングステン製の抵抗加熱フィラメントにインジウムを500mgを装着した。その後、真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧し、上記ポートを500℃程度に加熱しマグネシウムを蒸着速度1.7～2.8nm/秒、同時にもう一方のポートも800℃程度に加熱しインジウムを蒸着速度0.03～0.08nm/秒で蒸着した。このようにして、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層上に150nm積層蒸着し対向電極とした。この混合金属電極を陰極、ITO電極を陽極として直流7Vを印加した結果、電流が20mA/cm²程度流れ、緑色の均一光を得た。分光測定の結果、発光輝度は950cd/m²であった。

【0098】参考例2

75mm×25mm×1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて1000Åの厚さで製膜したものを下部電極を有する基板とした(HOYA(株)製)。この下部電極上に感光性ポリイミドコーティング剤(TORAY社製,UR3140)をスピコートにて、スピナー回転数4000rpmで30秒間かけて塗布した。次いで、オーブンにて80℃、60分間の乾燥(プリバーク)を行い、

発光パターン用のフォトマスクを通して超高圧水銀灯 ($10\text{ mW}/\text{cm}^2$) にて8秒間、フォトマスクとプリベークしたポリイミドコーティング面を密着させてコンタクト露光を行った。この後現像液 (TORAY社製, DV-140) に35~40秒間浸け、さらにイソプロパノール液に浸けてから15秒間超音波処理を行った。露光された部分のポリイミドコーティング剤は基板よりとれて、層間絶縁膜であるポリイミドのパターニングが得られた。続いて、窒素ガス雰囲気下のオープン中で180℃にて30分、さらに300℃にて30分キュアして、ガラス基板/ITO/層間絶縁膜を形成した。層間絶縁膜の膜厚を触針膜厚計 (Sloan社製, DEKTAK 3030) にて測定したところ、 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0099】実施例1

参考例1にて得られた有機EL素子の混合金属電極上に封止フィルム (スコッチテープ:住友3M社製, 膜厚 $130\text{ }\mu\text{m}$) を手によって圧着した。但し、混合金属電極の片端は開放させておいた。この封止された素子の電極を、定規を用いて手でカッターにより短冊状に封止フィルム上から切断した (図7参照)。次いで、混合金属電極を陰極にし、ITO電極を陽極にして通電した。その結果、短冊状に切断された部分が発光し (図7の斜線部分)、パターン化されていることがわかった。この切断された部分を光学顕微鏡で観察したところ、電極の切り取られた部分がコントラストで確認された。その結果、 $50\text{ }\mu\text{m}$ の間でMg:In電極が分離していることがわかった。また、直線 $100\text{ }\mu\text{m}$ に対して、直線のずれは $\pm 5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0100】実施例2

封止フィルムにチューコーフローテープ, AGF-100 (中興化成工業 (株) 社製, 膜厚 $130\text{ }\mu\text{m}$) を用いた以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を封止、パターン化した。次いで、実施例1と同様に通電した結果、短冊状に切断された部分が発光し、パターン化されていることがわかった。

【0101】実施例3

発光面が $5\text{ mm}\times 8\text{ mm}$ であること以外は、実施例1と同様にして素子を作成した。封止フィルムとして、防湿性高分子フィルムに市販の三フッ化ポリエチレンフィルム (厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$) を用い、接着層にHM-645 (セメダイン社製, 軟化点 106°C) を用いて、この防湿性高分子フィルムに接着層をホットメルトし均一に塗布したものをを用いた。次いで、上記封止フィルムを加熱ローラーを用いて素子上に熱圧着した。加熱ローラーは、 115°C とし正孔注入材料であるTPDの融点を越えないようにした。この封止された素子を、空気中で電流 $2\text{ mA}/\text{cm}^2$ で維持させたところ初期輝度は、 $100\text{ cd}/\text{m}^2$ であった。封止しない素子の輝度半減期は80時間であったが、上記封止された素子の輝度半減期は440時間であった。

【0102】実施例4

封止フィルムとして、防湿性高分子フィルムに市販の三フッ化ポリエチレン (厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$) にアクリル酸ビニル共重合体からなる高吸水性樹脂を塗布し乾燥したもの (塗布膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}$) を用いた以外は、実施例3と同様にして素子を封止した。この封止された素子を、空気中で電流 $2\text{ mA}/\text{cm}^2$ で維持させたところ初期輝度は、 $105\text{ cd}/\text{m}^2$ であった。封止しない素子の輝度半減期は80時間であったが、上記封止された素子の輝度半減期は600時間であった。

【0103】実施例5

参考例2にて得られた層間絶縁膜を用いた以外は、実施例4と同様にして素子を封止した。この封止された素子を、空気中で電流 $2\text{ mA}/\text{cm}^2$ で維持させたところ初期輝度は、 $110\text{ cd}/\text{m}^2$ であった。封止しない素子の輝度半減期は100時間であったが、上記封止された素子は1500時間後も35%の輝度を保っていた。また、この素子は、ダークスポット及びダークライン (すなわち無発光部分) を生じることなく層間絶縁膜で規定された発光面で均一発光をした。

【0104】実施例6

接着層にHM-408 (セメダイン社製, 軟化点 76°C) を用いたこと以外は、実施例5と同様にして素子を封止した。この封止された素子を、空気中で電流 $2\text{ mA}/\text{cm}^2$ で維持させたところ初期輝度は、 $95\text{ cd}/\text{m}^2$ であった。封止しない素子の輝度半減期は100時間であったが、上記封止された素子の輝度半減期は400時間であった。

【0105】実施例7

封止フィルムにチューコーフローテープ, AUE-112 (中興化成工業 (株) 社製, 膜厚 $250\text{ }\mu\text{m}$) を用いた以外は、実施例5と同様にして素子を封止した。この封止された素子を、空気中で電流 $2\text{ mA}/\text{cm}^2$ で維持させたところ初期輝度は、 $110\text{ cd}/\text{m}^2$ であった。封止しない素子の輝度半減期は100時間であったが、上記封止された素子の輝度半減期は210時間であった。

【0106】実施例8

実施例1と同様にパターン化した後、短冊状発光面以外の封止フィルム及び電極を剥離した。次いで、混合金属電極を陰極にし、ITO電極を陽極にして通電した。その結果、短冊状に切断された部分が発光し、パターン化されていることがわかった。

【0107】比較例1

封止フィルムとして、防湿性高分子フィルムに市販の三フッ化ポリエチレン (厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$) にナイロン6フィルム (厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$) からなる吸水性樹脂を重ね加熱ローラーで熱圧着した実施例3と同様にして素子を封止した。加熱ローラーは、 170°C であった。この封止された素子を、空気中で通電させたところ、電流が以上に

113

($2\text{mA}/\text{cm}^2$) 流れ、短絡していることがわかった。その後、素子は短絡箇所が融解して破壊された。

【0108】比較例2

有機EL素子を封止しなかった以外は、実施例3と同様にして素子を作成した。この封止しない素子を、空气中で電流 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ で維持させたところ初期輝度は、 $110\text{cd}/\text{m}^2$ であった。封止しない素子の輝度半減期は30時間であったが、その後急激に劣化し無発光部分が增加して、100時間後に破壊された。

【0109】

【発明の効果】以上の如く、本発明によれば、機械的強度が高く、熱、有機溶媒、水分、酸素等に強く、さらに、素子寿命が長い有機EL素子を作成することが可能である。また、有機EL素子の発光面を容易にパターン化することも可能である。従って、本発明は、発光材料及び表示素子の効率良い製造方法として、様々な工業分野において利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる封止フィルムの一例を示す構成図

【図2】本発明の封止方法の一例を示す説明図

【図3】本発明の方法に用いる有機EL素子のエッジ部分を指摘した図

114

【図4】本発明の方法に用いる有機EL素子の層間絶縁膜を指摘した図

【図5】本発明のパターン化方法の一例を示す説明図

【図6】本発明のパターン化方法の具体例を示す図

【図7】本発明の実施例1のパターン化を示す図

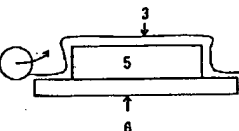
【符号の説明】

- 1 接着層
- 2 防湿性高分子フィルム
- 3 封止フィルム
- 10 4 圧着ローラー
- 5 有機EL層
- 6 基板
- 7 上部電極
- 8 エッジ
- 9 層間絶縁膜
- 10 下部電極
- 11 カッター
- 12 発光部分
- 13 発光面（発光層形成部分）
- 20 14 切断軌跡
- 15 未封止上部電極
- 16 矢印
- 17 未封止下部電極

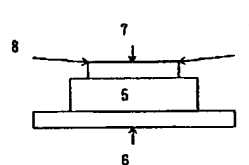
【図1】



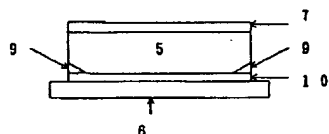
【図2】



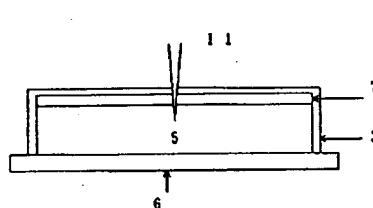
【図3】



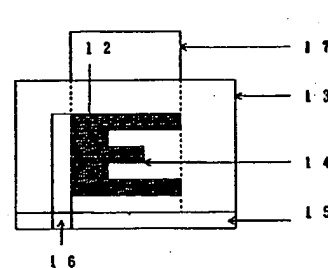
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

